

Antioxidanter från vedeldning

Slutrapport från Energimyndighetens projekt P12659-1

”Antioxidanter och andra organiska ämnen i emissioner från småskalig biobränsleanvändning”

Jennica Kjällstrand, Maria Olsson och Göran Petersson

Kemisk Miljövetenskap, Institutionen för kemiteknik och miljövetenskap, 2003

CHALMERS



Sammanfattning

Ökad småskalig vedeldning har ifrågasatts med hänvisning till utsläpp av miljö- och hälsofarliga ämnen. I detta projekt har förekomsten av fenoliska antioxidanter i vedrök studerats vilket bidragit till ett mer positivt synsätt på vedeldning.

Antioxidanterna utgörs främst av metoxifenoler från vedens lignin. Dimetoxifenoler från lövved har starkast antioxidanteffekt. Vid förbrännings temperaturer under 800°C och särskilt vid pyrande förbränning utgör metoxifenolerna normalt en huvuddel av rökens organiska ämnen. De flesta metoxifenoler kondenserar ut vid avkylning och finns i partikelform i omgivningsluft. De fenoliska antioxidanterna åtföljs av nästan lika höga halter av sockerarten 1,6-anhydroglukos som bildas från vedens cellulosa.

Påvisandet av hälsomässigt positiva eller åtminstone relativt harmlösa komponenter i vedröken har väckt stor uppmärksamhet. Stor vikt har därför lagts vid bestämning av och jämförelse mellan de enskilda fenoliska antioxidanterna. För att vidga perspektivet på antioxidanternas betydelse har jämförelser gjorts med rök från livsmedelsrökning, från tidningspapperseldning och från eldning av olika slag av skogsbiomassa.

Konkret innebär resultaten från projektet att röken från trivseldning av i synnerhet lövved innehåller en hög andel effektiva antioxidanter och en låg andel hälsofarliga ämnen. Förbränningstekniskt dåligt optimerade vedpannor med eller utan ackumulatortank kan däremot ge rök med en högre andel av bland annat bensen och polycykliska aromatiska kolväten. Pannor med prestanda motsvarande miljömärkning ger närmast försumbara utsläpp av organiska ämnen. Träpellets eldade i kaminer eller pelletsbrännare ger, jämfört med motsvarande vedeldning, mycket lägre utsläpp av såväl antioxidanter som hälsofarliga ämnen. De påvisade stora skillnaderna i utsläppens sammansättning och storlek måste beaktas vid bedömningar av miljöaspekter på olika slag av småskalig vedeldning.

Summary

Increased residential wood burning has been questioned referring to environmental and health hazards due to emitted smoke components. In this project, the presence of phenolic antioxidants in wood smoke was demonstrated, presenting a more positive aspect on the smoke.

The antioxidants are mainly methoxyphenols released from the lignin of the wood. Dimethoxyphenols from hardwood are the strongest antioxidants. At combustion temperatures below 800°C and especially for smouldering wood the methoxyphenols normally constitute the main fraction of the organic smoke components. Most methoxyphenols condense on cooling and are present as particulate matter in ambient air. The phenolic antioxidants are released together with almost as large amounts of 1,6-anhydroglucose formed mainly from cellulose.

The assessment of components in wood smoke which are positive or at least harmless with respect to health has met with great interest. The occurrence and proportions of specific methoxyphenols in wood smoke of various origins have therefore been emphasized in the project. Comparisons were also made with smoke for food curing, from newspaper burning and from burning of forest biomass components.

Smoke from residential fireplace burning of hardwood in particular consists of a large proportion of effective antioxidants and a low proportion of hazardous compounds. Residential boilers with unsatisfactory combustion may produce a smoke with elevated concentrations of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons. An environmentally labelled boiler emitted almost negligible amounts of organic compounds. Wood pellets burnt in free-standing stoves or in boiler burners emitted lower amounts of both antioxidants and hazardous compounds than comparable firewood burning.

Förord

Bakgrund till projektet

Sverige har som uttalad målsättning att öka bibränslenas andel av energiförsörjningen. För småskalig vedeldning har frågetecken kring miljö- och hälsoeffekter av utsläppen bromsat en ökning. Våra första studier av ämnen med antioxidanteffekt i vedrök blev mycket uppmärksammade genom att de visade på en balanserande positiv aspekt av vedröken. Detta ledde fram till att Energimyndigheten beviljade medel för det projekt som nu slutrapporteras.

Rapportens inriktning

I enlighet med Energimyndighetens policy för forskningsprojekt har resultaten i första hand publicerats i internationella vetenskapliga tidskrifter och avhandlingar. Samtidigt har resultaten gjorts mycket brett tillgängliga via nyhetsmedia och tidskrifter som fått information via press-PM och intervjuer. Mot denna bakgrund har slutrapporten inriktats på att ge en sammanhållande överblick av projektets resultat på lämplig nivå för svenska intressenter. Rapporten vänder sig därmed till bland annat forskare, tekniker, rådgivare och beslutsfattare med inriktning på miljöanpassning av bibränslen och förbränningsteknik.

Organisation

Projektet "Antioxidanter och andra organiska ämnen i emissioner från småskalig bibränsleanvändning" har genomförts vid Kemisk Miljövetenskap inom institutionen för kemiteknik och miljövetenskap vid Chalmers. Projektledare har varit Göran Petersson som är biträdande professor i Kemisk Miljövetenskap. Forskningen har till stor del utförts av doktoranderna Jennica Kjällstrand och Maria Olsson. Projektet har lett fram till doktorsexamen för Jennica och licentiatexamen för Maria. Docent Olle Ramnäs har bidragit med sin kompetens på instrumentella analytiska metoder.

Stora delar av projektet hade inte varit möjliga utan ett väl fungerande samarbete med aktörer inom den svenska bioenergibranschen. Vi vill särskilt tacka Äfab AB, KanEnergi Sweden AB, Baxi AB, Janfire AB, EcoTec AB, Nordtec Instrument AB, SVEBIO, SP Energiteknik, samt den svenska pelletsbranschen för betydelsefull samverkan kring bland annat fältprovtagning, bränslen och förbränningsteknik. Dessutom vill vi tacka alla bioenergientusiaster för uppmuntran och visat intresse, samt Energimyndigheten för finansiering av projektet.

Handläggare och kontaktpersoner på Energimyndigheten har varit Björn Gustavsson, Peter Roots och Irene Wrande.

Från kolväten till antioxidanter

Vår exposition för flyktiga hälsofarliga kolväten som eten, propen, 1,3-butadien och bensen domineras av trafikens avgaser. Ämnena finns dock även i rök från gräsbränder, skogsbränder och vedeldning. Under 1990-talet utarbetades och tillämpades analytiska metoder för dessa kolväten vid avdelningen för kemisk miljövetenskap. Det var sedan naturligt att gå vidare med bestämning av de mängdmässigt viktigare metoxifenolerna i vedrök. Uppmärksammade kopplingar till dessas antioxidanteffekt gjordes, vilket ledde fram till projektet ”Antioxidanter och andra organiska ämnen i emissioner från småskalig bibränsleanvändning”.

Antioxidantinriktning

Under hela projektiden har antioxidantaspekten på vedrök varit föremål för stort intresse. Detta avspeglas av ett stort antal populärvetenskapliga intervjubaserade artiklar och ännu fler nyhetsartiklar. Vi har i hög grad inriktat projektet på skorstensmätningar, som gett resultat av stort intresse för miljöaspekter på vedeldning. Resultat från skorstensmätningar presenteras i tre av de internationellt publicerade artiklarna. Projektet har genomgående haft en huvudinriktning på metoxifenolerna som antioxidanter. Ett sätt att tydliggöra deras betydelse har varit en studie av dem i rök för livsmedelsrökning. Med artikeln ”Phenolic antioxidants in wood smoke” presenterar vi antioxidantaspekten ingående internationellt. Därmed hoppas vi också på bästa sätt ha öppnat upp för följdforskning om medicinska aspekter och hälsoeffekter. Betoningen på antioxidanter framgår också av att Jennica Kjällstrands avhandling fått samma titel som den vetenskapliga artikeln. Dessutom var professor Ross Barclay från Kanada opponent vid Jennicas disputation, i egenskap av världsledande forskare på antioxidanteffekter av fenoliska ämnen.

Vedpellets

Engagerandet av ytterligare en doktorand, Maria Olsson, i projektet möjliggjorde en satsning på studier av rök från vedpellets. Den snabbt ökande användningen av pellets gör jämförelser med vedeldning angelägna. Detta framgår bland annat av det stora intresse studierna väckt inom pelletsbranschen. Resultaten har presenterats bland annat i två vetenskapliga artiklar som ingår i Marias licentiatuppsats.

Innehåll

1. Perspektiv på vedeldning	1
2. Fenoliska antioxidanter	3
2.1 Lövvedsrök	3
2.2 Barrvedsrök	4
2.3 Antioxidanteffekt	6
2.4 Upptag	7
3. Vedrökspartiklar	9
3.1 Metoxifenoler och anhydrosocker	9
3.2 Polycykliska aromatiska ämnen	9
3.3 Varierande kemisk sammansättning	10
3.4 Partikelupptag	11
3.5 Lungcancer	11
4. Flyktiga kolväten	13
4.1 Förbränningsbildning	13
4.2 Bensen	13
4.3 Metan	14
4.4 Terpener	15
4.5 Fotooxidantbildning	15
5. Eldning och förbränning	17
5.1 Trivseldning	18
5.2 Vedpannor	20
5.3 Träpellets	22
5.4 Livsmedelsrökning	24
5.5 Skogs- och hyggesbränder	26
6. Experimentella metoder	29
6.1 Laboratorieförsök	29
6.2 Skorstensmätningar	30
7. Slutsatser	31

Publikationslista

Referenslista

Bilagor

Press-PM

Antioxidanter i vedrök – hälsorisker måste omvärderas

Ämnen från vedrök hälsofaktor i såväl rökta livsmedel som inandningsluft

Bensen i tätortsluft – vedeldningen oskyldig jämfört med trafiken

Fenoliska antioxidanter i vedrök

Träpellets villapannans miljöguld

Wood pellets – a biofuel for residences

Miljöbyte i villan – träpellets ersätter elvärme

Sammanfattningar från vetenskapliga artiklar :

Phenolic antioxidants in wood smoke.

Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning.

Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets.

Sammanfattningar från avhandlingar och rapporter

Phenolic antioxidants in wood smoke.

Wood pellets as low-emitting residential biofuel

Träpellets som småskaligt biobränsle.

1 Perspektiv på vedeldning

Människan har under tusentals generationer använt vedeldning för matlagning och uppvärmning (Bird och Cali 1998). Detta har skett under förhållanden som medfört hög exposition för rökens olika kemiska komponenter. Dessutom har naturliga skogsbränder med stora rökemissioner förekommit under ännu mycket längre tidsrymder. Dessa förhållanden måste vara en viktig utgångspunkt för studier av rök från våra dagars vedeldning.

Fram till för mindre än 100 år sedan var vedeldning ett mycket vanligt uppvärmningssätt i Sverige. Under 1950-talet ersatte oljeeldning till stora delar vedeldningen. Entusiasmen för oljeeldning minskade under 70-talets oljekriser. Sedan dess har oljeeldning fortsatt att minska på grund av höjda oljepriser och ökad miljömedvetenhet. Biobränslen har kommit tillbaka och ersätter nu fossila bränslen för att minska utsläppen av växthusgasen koldioxid. Nya tekniker för vedeldning har introducerats under det senaste decenniet. Moderna vedpannor är energieffektiva och har låga utsläpp. Träpellets är ett modifierat biobränsle som ersätter såväl olja som ved vid villavärmning. Användningen av träpellets har ökat kraftigt de senaste åren.

Småskalig biobränsleeldning står för 12 TWh av Sveriges energiförsörjning (Gustavsson *et al.* 2001). Användningen av biobränslen förväntas fortsätta öka som ett led i ökad användning av förnybar energi. Emissionsdata är viktiga för att kunna bedöma miljö- och hälsoeffekter av dagens och framtidens småskaliga biobränsleanvändning. Kunskap om rök-gaskomponenter behövs också för att utveckla förbränningsutrustningar och för eventuell reglering av biobränsleanvändningen.

Trots att det nu är angeläget att öka användningen av förnyelsebara bränslen har småskalig vedeldning under de senaste decennierna fått dåligt miljörykte. Till stor del beror detta på att många idag kopplar lukten av vedrök till hälsoproblem. Detta förstärks av att analytiskt inriktad forskning påvisat allt fler hälsofarliga ämnen i röken.

Det är allmänt känt att vedrök innehåller hälsofarliga ämnen, av vilka många är cancerogena. Trots att vedeldning har minskat i industriländerna dör dock mer än en miljon människor i

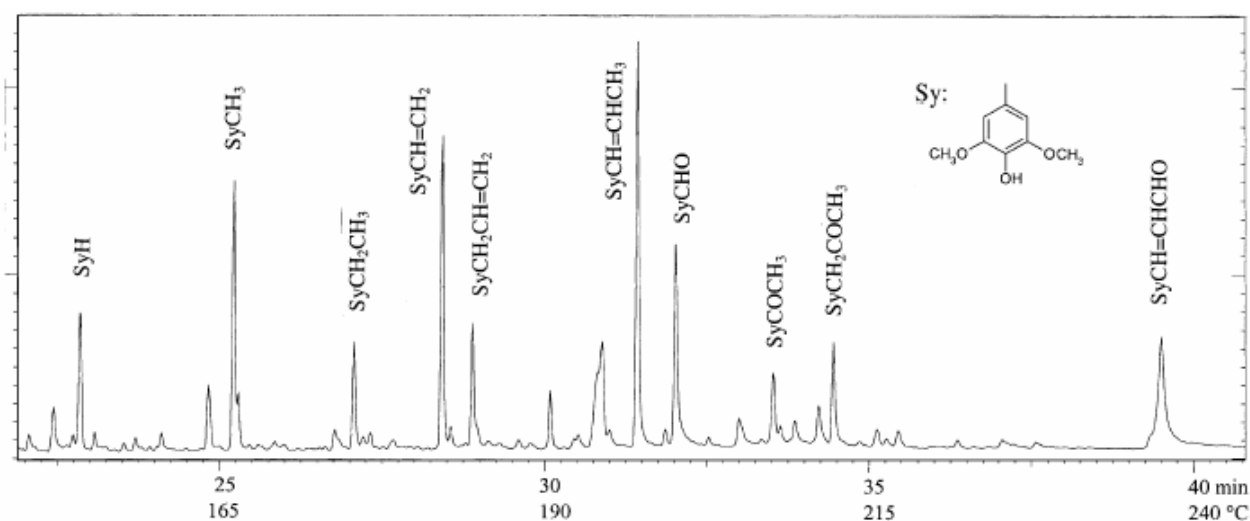
lungcancer varje år. För 150 år sedan var detta en mycket ovanlig sjukdom (Witschi 2001). Luftföroreningsrelaterade sjukdomar verkar mer vara ett resultat av nutidens livsstil med fordonsavgaser och tobaksrök, än av traditionell vedeldning.

Uppmärksamheten kring antioxidanter i vedrök balanserar delvis synen på vedrök som något enbart hälsofarligt. Antioxidanterna utgörs främst av metoxifenoler från vedens lignin. Dimetoxifenoler bildas från lövved och har starkast antioxidanteffekt (**III**). Vid ofullständig förbränning och förbränningstemperaturer under 800°C utgör metoxifenoler en huvuddel av de halvflyktiga organiska ämnena i röken (**I**, **IV**). En stor del av metoxifenolerna kondenserar ut på partiklar. Förekomsten av fenoliska antioxidanter kan vara en anledning till att vedrök verkar vara mindre hälsofarlig än tobaksrök och trafikavgaser (Cupitt *et al.* 1994).

2 Fenoliska antioxidanter

Ett trettiotal metoxifenoler har identifierats i rök från ofullständig förbränning av ved och andra biobränslen. I rök från laborieförsök med kvävd eldning av ved och andra skogsbiobränslen var metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos de dominerande halvflyktiga organiska ämnena (I). Metoxifenoler härstammar från vedens lignin och är de kvantitativt viktigaste nedbrytningsprodukterna från detta när förbränningstemperaturen är under 800°C (Alén *et al.* 1996). Andelen metoxifenoler minskar vid mer effektiv förbränning. Metoxifenolerna i röken avspeglar ligninets struktur i olika bränslen. Det går till exempel att avgöra om det är löv- eller barrved som eldas genom att analysera röken.

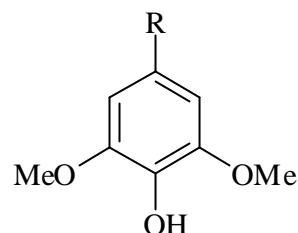
2.1 Lövvedsrök



Figur 2.1: Kromatogram från kvävd björkvedseldning (III).

Antioxidantaspekter på vedrök har presenterats internationellt i en vetenskaplig artikel som är ett centralt resultat av projektet (III). Figur 2.1 visar dels den kemiska strukturen och dels den analytiska separationen av de viktigaste antioxidanterna i lövvedsrök. I figuren svarar topparnas areor nära mot relativhalterna av de olika metoxifenolerna. Analysen gäller rök från kvävd laborieeldning av björkved, men haltproportionerna blir likartade för annan ofullständig lövvedsförbränning.

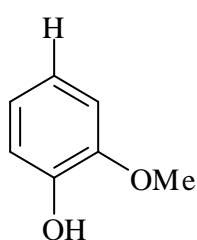
Den kemiska grundstrukturen för dimetoxifenolerna är en fenol, det vill säga en bensenring med en OH-grupp. I positionerna intill OH-gruppen sitter två metoxigrupper. I positionen mitt emot OH-gruppen sitter en väteatom för det enklaste ämnet som är 2,6-dimetoxifenol och ofta kallas syringol. Övriga ämnen har i stället en grupp (R) med 1-3 kolatomer och varierande struktur.



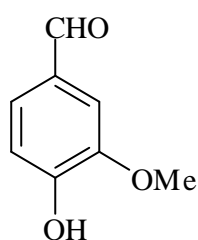
Lövvedslignin är en komplex polymer som till stor del är uppbyggd av 2,6-dimetoxifenoler som har en sidokedja med tre kolatomer. Vid pyrolys av lövveden frigörs därför figurens ämnen från lövvedsligninet. Ligninet utgör en huvuddel av veden och metoxifenolerna är jämförelsevis stabila mot vidare nedbrytning. De blir därför en mängdmässigt dominerande del av de organiska ämnena från pyrolys och ofullständig förbränning. En mindre andel utgörs av de metoxifenoler som finns i barrvedsrök. Detta beror på att lövvedslignin innehåller en viss andel av de guajacylgrupper som karakteriserar barrvedslignin.

2.2 Barrvedsrök

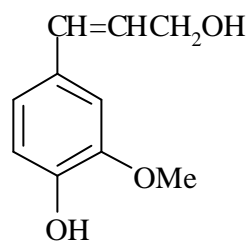
Metoxifenolerna i barrvedsrök har endast en metoxigrupp och därför betydligt svagare antioxidanteffekt än de i lövvedsrök dominerande dimetoxifenolerna. Förekomsten av olika metoxifenoler i barrvedsrök illustreras väl av Tabell 2.1 för granris (I).



Guajakol
GuH



Vanillin
GuCHO



Koniferylalkohol
GuCH=CHCH₂OH

Barrvedslignin brukar betraktas som en oregelbundet uppbyggd jättepolymer av koniferylalkohol. Detta förklarar bildningen av fenoler med en metoxigrupp vid pyrolys och

annan ofullständig förbränning. Fördelningen på specifika metoxifenoler med olika grupper mittemot OH-gruppen liknar motsvarande fördelning för dimetoxifenolerna från lövved.

Tabell 2.1 svarar mot rök från kvävd eldning, från glödförbränning och från öppen eldning i kruka. Resultaten blir likartade och ger en överblick av de metoxifenoler som kan bildas. Det välkända ämnet vanillin bildas i betydande mängd och sannolikt genom oxidation av sidokedjan.

Tabell 2.1: Metoxifenolsammansättning (%) i rök från granris I. Jämförelse mellan olika eldningsförhållanden och provtagningsmetoder.

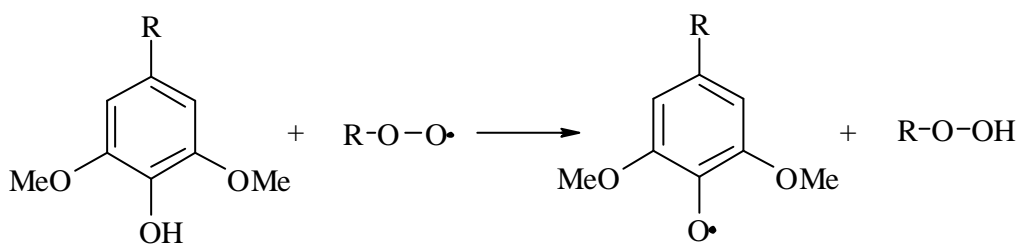
	Kvävd krukeldning		Glödande krukeldning		Öppen eldning
	Gasspruta	Adsorbent	Gasspruta	Adsorbent	Adsorbent
GuH	5	9	5	10	7
GuCH ₃	6	11	6	9	10
GuCH ₂ CH ₃	3	4	2	3	3
GuCH=CH ₂	11	13	11	9	12
GuCH ₂ CH=CH ₂	4	3	2	3	2
GuCH=CHCH ₃ (Z)	3	2	2	2	2
GuCH=CHCH ₃ (E)	17	15	12	10	12
GuCHO	11	11	13	13	13
GuCOCH ₃	8	6	5	4	5
GuCH ₂ COCH ₃	8	6	7	5	6
GuCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	9	8	12	11	9
GuCH=CHCH ₂ OH (E)	5	5	6	5	4
GuCH=CHCHO (E)	7	4	13	12	9
Andra metoxifenoler	3	3	4	4	6

Effektivare förbränning vid högre temperaturer ändrar fördelningen mellan metoxifenolerna så att andelen av ämnen med små och termiskt stabila sidogrupper ökar (GuH, GuCH₃, GuCH₂CH₃). Motsvarande förskjutning sker även för lövvedsfenoler.

För att tända vedbrasor används ofta tidningspapper som vanligen är gjort från termomekanisk pappersmassa med gran som råvara. Röken från sådant tidningspapper visade sig överraskande innehålla mycket höga andelar av koniferylalkohol och koniferylaldehyd (GuCH=CHCHO) (II). Förklaringen är sannolikt att barrvedsligninet modifieras vid massaframställningen så att den termiska nedbrytningen vid lågtemperatureldning blir annorlunda.

2.3 Antioxidanteffekt

Flera metylfenoler, 2-metoxifenoler och 2,6-dimetoxifenoler har identifierats i rök från traditionell vedeldning. De är alla antioxidanter med olika effektivitet och egenskaper (III). Antioxidanter motverkar fria syreradikaler, som har betydelse för initiering av cancer, hjärt-kärlsjukdomar och cellernas åldrande. De fenoliska antioxidanterna förekommer huvudsakligen kondenserade på partiklar och inandas tillsammans med andra rökkomponenter. Lövvedsrök har starkare antioxidanteffekt än barrvedsrök på grund av innehållet av de mer effektiva 2,6-dimetoxifenolerna (III). Mer ofullständig förbränning frigör mer effektiva antioxidanter.



Fenolernas antioxidanteffekt beror på att den fenoliska OH-gruppen kan reducera syreradikaler och andra oxiderande ämnen. I biologiska vävnader är reaktioner med oxiderande peroxyradikaler enligt reaktionsformeln viktigast. Fenolen överförs till en relativt stabil fenoxylradikal och därmed stoppas fortsatt radikalperoxidation. En annan fenolisk antioxidant är E-vitamin som är den bäst kända och viktigaste fettlösliga antioxidanten i människokroppen.

De två metoxigrupperna stabiliserar den bildade fenoxylradikalen och ökar därför antioxidanteffekten. Även R-gruppen påverkar radikalens stabilitet och de enskilda dimetoxifenolerna får därför en graderbar effekt (**III**). Starkast antioxidanter blir ämnena med en stabiliserande konjugerad dubbelbindning närmast ringen (SyCH=CHCH_3 , SyCH=CH_2) (Barclay *et al.* 1997). Svagast blir ämnena med en destabiliserande karbonylgrupp närmast ringen (SyCHO , SyCOCH_3) och syringol (SyH) som saknar sidogrupp.

Antioxidanteffekten för enskilda barrvedsmetoxifenoler varierar på motsvarande sätt som för lövvedsrökens dimetoxifenoler, men är genomgående betydligt svagare. Slutsatsen blir att den totala antioxidanteffekten av lövvedsrök är större än motsvarande effekt av barrvedsrök.

2.4 Upptag

Livsmedelsrökning är ett välkänt vardagsexempel på användningen av vedröksantioxidanter. Särskilt aktiva antioxidanter utgör 20-30% av totalmängden metoxifenoler vid rökning av kött (**IV**). Rökning bevarar och smaksätter fisk, kött och andra livsmedel och är en av världens äldsta metoder för att öka hållbarheten på livsmedel. Antioxidanterna motverkar härskning av lipiderna i rökt mat. De fenoliska antioxidanterna kan vara viktiga inte bara för förlängd hållbarhet på livsmedlet, utan även för hälsan genom intag med kosten. Lövträden bok, al och ek anses bäst för livsmedelsrökning.

Antioxidanterna i rökt mat tas upp av den som äter maten (Dills *et al.* 2001), sprids i kroppen med blodet och ger en skyddseffekt i kroppens vävnader på liknande sätt som E-vitamin. Efter måltider med rökt mat utsöndras ökade mängder av metoxifenoler, som har transporterats genom kroppen på olika vägar.

Samma antioxidanter finns också i röken från lövvedsbrasan och påverkar, vid inandning, även luftvägarna. Våra studier visar att rök från eldning av björkved vid förhållandevis låg temperatur i till exempel en öppen spis eller kakelugn innehåller höga halter av dimetoxifenoler (**III**). Detta kan vara en positiv hälsofaktor eftersom inandningsluften till skillnad från födan normalt inte innehåller vitaminer och andra antioxidanter.

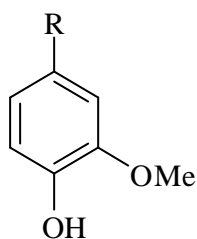
Möjligheter att förstärka vårt skydd mot destruktiva syreradikaler genom lämpligt intag av antioxidanter med kost och kosttillskott står nu i centrum för hälsodiskussionen. Inandning av metoxifenoler från vedrök utgör en helt annan och principiellt intressant exponeringsväg för antioxidanter. Metoxifenolernas antioxidanteffekt är därför speciellt viktig att beakta just för luftvägarna inklusive lungorna.

Luftvägarna är särskilt utsatta för radikalbildande föroreningar som ozon och andra oxidanter. Partikelinitierade inflammationer genererar också syreradikaler. Fenoliska antioxidanter motverkar normalt radikalerna och deras effekter (III). Dessutom kan fenoler minska risken med genotoxiska epoxider från PAH genom att reagera med dessa.

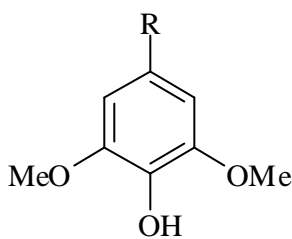
3 Vedrökspartiklar

Diskussionen om hälsofarligheten av luftföroreningar har under senare år alltmer fokuserats på partiklar. Vedrökens fenoliska antioxidanter är då i högsta grad intressanta eftersom de, särskilt i kyligt väder, i stor utsträckning kondenserar ut på partiklar.

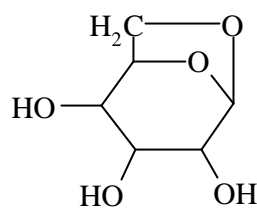
3.1 Metoxifenoler och anhydrosocker



2-Metoxifenoler



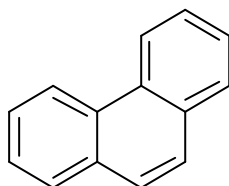
2,6-Dimetoxifenoler



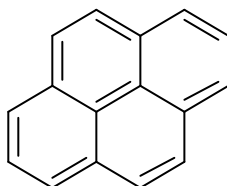
1,6-Anhydroglukos

De ämnen som primärt frigörs från ved vid ofullständig förbränning är främst metoxifenoler från barrvedslignin, dimetoxifenoler från lövvedslignin och 1,6-anhydroglukos från cellulosa och andra polysackarider. Alla dessa ämnen är partikelbildande. 1,6-Anhydroglukos är ännu mer polär och svårflyktigt än metoxifenolerna och karakteriserar rök från alla slag av växtmaterial (Simoneit *et al.* 1999). Anhydrosocker har inga antioxidantegenskaper, men är inte heller kända för att vara hälsofarliga.

3.2 Polycykliska aromatiska ämnen



fenantren



pyren

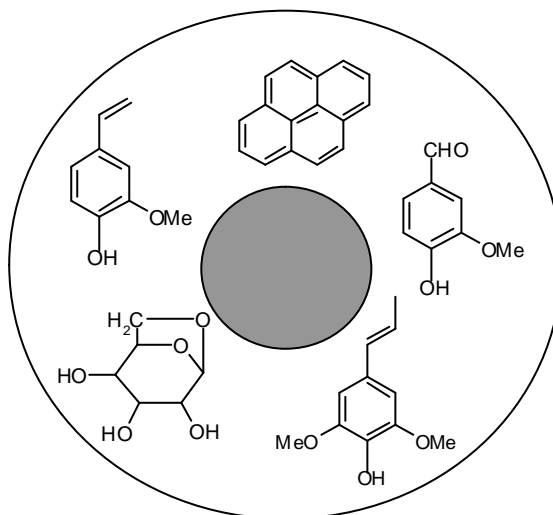
Polycykliska aromatiska kolväten är den grupp av partikelbundna ämnen som uppmärksammas mest på grund av sin hälsofarlighet och på grund av att de är stabila och

därmed relativt lättanalyserade. Flera cancerogena PAH med 4-6 kondenserade bensenringar förekommer i rök från eldning av ved och andra fasta biobränslen. Vid studierna av metoxifenoler har främst fenantren och pyren bestämts som viktiga indikatorämnen för PAH. Metoxifenoler kan sannolikt på olika sätt motverka hälsoeffekter av PAH (III).

3.3 Varierande kemisk sammansättning

Ofullständig förbränning vid låg temperatur ger mycket partiklar med en hög andel antioxidanter i form av metoxifenoler. Detta gäller olika former av pyrande förbränning och av öppen eldning. Andelen anhydrosocker blir också hög medan andelen PAH blir låg. För rök från vedpannor blir partikelhalten lägre. Samtidigt blir andelen PAH högre i förhållande till metoxifenoler och anhydrosocker (V).

Vedens oorganiska innehåll stannar främst i askan. Rökpartiklar har visats innehålla mest kaliumsulfat samt mindre mängder natrium, klor och karbonat (Johansson *et al.* 2003). Vedrökspartiklarna kan då antas bestå av dessa joner tillsammans med utkondenserade organiska ämnen.



Figur 3.1: Skiss av en vedrökspartikel med yttre vätskeformigt skikt innehållande organiska ämnen såsom metoxifenoler, 1,6-anhydroglukos och pyren (Kjällstrand 2002).

3.4 Partikelupptag

Vedrökspartiklar är till stor del mindre än 10 µm och andas då in i lungorna. De flesta partiklarna har en diameter så liten som 0,1 µm.

Från lungornas alveoler vandrar metoxifenolerna successivt över till blodet och går vidare ut i kroppen. Efter viss metabolism sker utsöndring med urinen (Dills *et al.* 2001). Partiklarnas oorganiska joner är i princip näringsjoner som även de kan tas upp naturligt.

Vedrökspartiklarna skiljer sig markant från trafikens partiklar. De senare innehåller svårslösliga oorganiska och organiska ämnen. Partiklarna blir kvar i lungorna och orsakar inflammatoriska reaktioner som ger negativa hälsoeffekter.

3.5 Lungcancer

Jämförande studier av risken för lungcancer från det organiska innehållet i vedrökspartiklar och andra partiklar har gjorts i anslutning till omfattande forskning kring rök från vedeldning i staden Boise i den amerikanska delstaten Idaho (Cupitt *et al.* 1994). Resultaten visar att lungcancer risken är ca 10 gånger större för trafikpartiklar än för samma mängd organiskt material från vedrökspartiklar. Risken från lövvedspartiklar var mycket låg och bara en femtedel av den från barrvedspartiklar. Vedrökens varierande innehåll av fenoliska antioxidanter enligt resultaten i vårt projekt ger en rimlig förklaring till riskskillnaderna.

Tabell 3.1: Uppskattad livstidsrisk för lungcancer
(per µg/m³ organiskt partikelmateriäl)

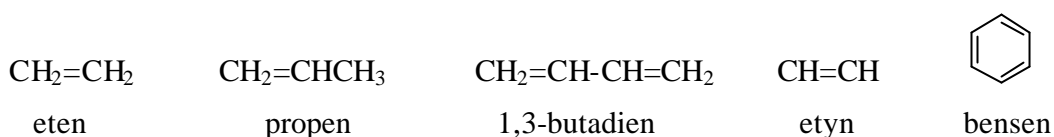
Vedeldningsrök, lövved	$0,5 \times 10^{-5}$
Vedeldningsrök, barrved	$2,7 \times 10^{-5}$
Omgivningsluft	
78% vedrök, 11% trafik	$5,7 \times 10^{-5}$
51% vedrök, 33% trafik	$12,3 \times 10^{-5}$
Bensinavgaser	$4 - 11 \times 10^{-5}$
Dieselavgaser	$3 - 36 \times 10^{-5}$
Resultat från USA, efter Cupitt <i>et al.</i> 1994	

4 Flyktiga kolväten

Utgångspunkten för detta projekt har varit tidigare forskning kring flyktiga kolväten från bland annat vedeldning (Barrefors och Petersson 1995a). Allmänt sett minskar den totala mängden flyktiga kolväten till en hundradel då man går från pyrande till flammande förbränning. Samtidigt förändras dock proportionerna mellan enskilda kolväten. Dessutom förändras proportionerna i röken mellan kolvätena och till exempel de fenoliska antioxidanterna.

4.1 Förbränningsbildning

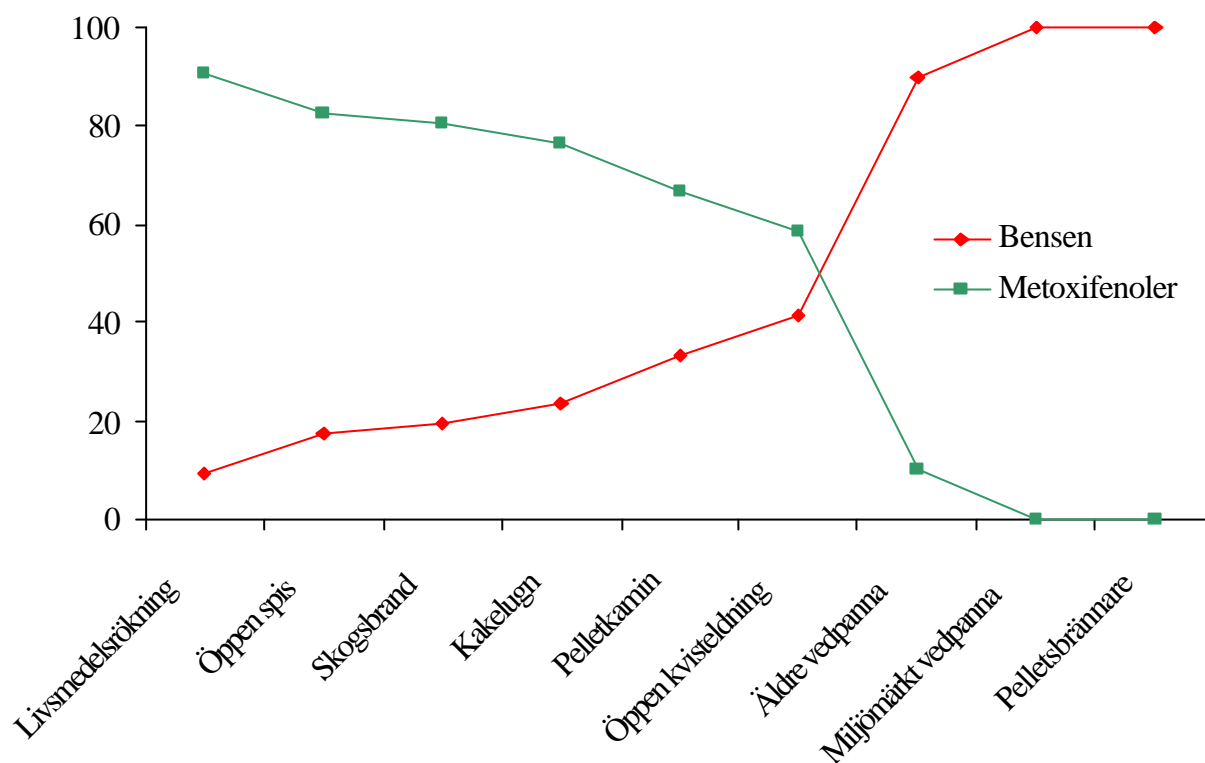
Följande kolväten med 2-6 kolatomer är särskilt betydelsefulla i rök från biomassaförbränning (Barrefors och Petersson 1995a,b).



Pyrande förbränning karakteriseras av att det förutom dessa ämnen frigörs ett stort antal andra, främst omättade, kolväten med 4-8 kolatomer. Vid effektivare flamförbränning och vid glödförbränning dominerar eten, etyn och bensen allt starkare samtidigt som totalhalterna i röken minskar mycket snabbt. Detta innebär att det hälsofarliga kolvätet 1,3-butadien har större betydelse vid dålig förbränning jämfört med det mer välkända cancerogena aromatiska kolvätet bensen. På liknande sätt ökar haltkvoten mellan de genotoxiska alkenerna eten och propen vid effektivare förbränning.

4.2 Bensen

Av de flyktiga kolvätena har främst bensen studerats i projektet. Hållförhållandet mellan bensen och totalmängden bestämda fenoliska antioxidanter illustreras här för rök med olika ursprung. Metoxifenolerna som bildas primärt från lignin förbränns relativt lätt vid jämförelsevis låga temperaturer. Bensen bildas i mycket mindre mängd, men förbränns inte lika snabbt. Resultaten bör ses som exempel snarare än som representativa för respektive förbränningstyper. Återigen bör det också framhållas att rökens absoluthalt av till exempel bensen minskar starkt vid effektivare förbränning.



Figur 4.1: Bensen i förhållande till fenoliska antioxidanter i rök från olika typer av eldning (Kjällstrand 2002).

Typiskt för all biomassaförbränning är att rökhalten blir högre för bensen än för metylbensen (toluen). Vid den typ av vedeldning som ger störst utsläpp blir bensenhalten minst dubbelt så hög (V). Detta skiljer sig markant från trafikavgaser som i likhet med bensin innehåller mer metylbensen än bensen (Barrefors och Petersson 1992). Detta kan användas för att bestämma den dominerande källan till bensen i tätortsluft (Bensen i tätortsluft, press-PM januari 2001). Denna är nästan utan undantag bensin och bensinavgaser.

4.3 Metan

Metan är oftast det kolväte som avges i störst mängd vid förbränning av såväl biomassa som fossila bränslen. Detta är ett skäl till att metanhalt ofta redovisas separat från andra flyktiga kolväten. Liksom för andra flyktiga kolväten är emissionerna från gräs- och skogsbränder mycket större än från eldningsutrustning för fasta biobränslen (Kjällstrand 2000). För

vedpellets visades metanhalten vara mindre än 0.1% av koldioxidhalten i rökgaserna från brännare och kaminer (VII).

Det bör dock observeras att förgasning av ved och annan biomassa utan lufttillträde ger mycket högre halter av metan och andra gasformiga ämnen (de Jong *et al.* 2003). Om en vedpanna utformas och eldas på olämpligt sätt så att en del av gasen inte förbränns kan detta medföra stora utsläpp. Metanemissionerna kan då leda till att sådana pannor ibland inte bidrar effektivt till minskad växthuseffekt (Johansson *et al.* 2003).

4.4 Terpener

Barrved innehåller flyktiga monoterpener med tio kolatomer. De dominerande är i granved α -pinen och β -pinen, och i tallved α -pinen och 3-karen. Dessa tre terpener är bicykliska med en dubbelbindning. Mer än 1% av tallved utgörs av monoterpener. Barrvedens terpener avgår vid eldning, men de förbränns relativt snabbt och fullständigt och finns i betydande mängd bara i röken från pyrelldning.

Tidigare forskning vid avdelningen för kemisk miljövetenskap har däremot visat på starkt förhöjda terpenemissioner vid avverkning av barrskog (Strömvall och Petersson 1991). Dessutom frigörs terpener vid lagring och torkning av ved. Detta har studerats bland annat för sågspån och träpellets (Granström 2002, Rupar-Gadd 2003). Terpenemissionerna kan ses som kopplade till användningen av barrved för bland annat eldning.

4.5 Fotooxidantbildning

Ett huvudargument för att minska utsläpp av kolväten till luft är att de bidrar till ökad bildning av marknära ozon och andra fotooxidanter. Olika kolväten har mycket varierande livslängd i luft och endast de mest reaktiva bidrar effektivt till förhöjda fotooxidanthalter (Petersson 2002). Av kolvätena från vedeldning är eten och propen reaktiva, medan metan, etyn och bensen är stabila i luft. Metoxifenoler och anhydrosocker kondenserar i stor utsträckning ut på partiklar och bidrar därför inte till fotooxidantbildning. Endast en liten del av ämnena i rök från vedeldning är alltså effektiva oxidantbildare. Dessutom används vedeldning främst under

vintern, då all oxidantbildning på våra breddgrader är obetydlig jämfört med den bildning som sker under sommarhalvåret.

Sommarens skogsbränder kan däremot ge betydande oxidantbildning (Brunke *et al.* 2001). Detta beror delvis på att pyrande förbränning avger en ökad andel reaktiva alkener i höga halter (Barrefors och Petersson 1995b). Terpener från barrskogsavverkning och barrvedstorkning reagerar snabbt i luft under sommaren till en komplex oxidantblandning. Problemet kan till viss del elimineras genom säsongstyrning av skogsavverkning. Uppenbart måste bedömningar av vedeldningens betydelse för oxidantbildning baseras på ett mer specifikt och relevant underlag än totalmängden av flyktiga organiska ämnen (VOC).

5 Eldning och förbränning

Den totala mängden och kemiska sammansättningen av organiska ämnen i rök från småskalig biobränsleeldning beror i hög grad på förbränningsförhållandena. Detta belyses här för trivseldning av ved och för eldning i vedpannor samt för vedpellets som bränsle. Jämförelser med rök från livsmedelsrökning och från skogs- och hyggesbränning vidgar perspektivet på vedeldningens emissioner. I tabell 5.1 ges en förenklad översikt av karakteristiska aromatiska ämnen i rök från olika slag av vedförbränning.

Metoxifenoler är primära nedbrytningsprodukter från vedens lignin och bildas främst vid låga förbränningstemperaturer. Andelen metoxifenoler minskar mellan 600 och 800°C, samtidigt som andelen polycykliska aromatiska ämnen och andra sekundära nedbrytningsprodukter börjar öka (Egsgaard och Larsen 2000).

Den totala mängden organiska ämnen i röken minskar med ökande förbränningstemperatur. Vid höga förbränningstemperaturer, omkring 1000°C, är mängden organiska ämnen i röken oftast mycket liten. I moderna, effektiva vedpannor eller pelletsbrännare är förbränningen närmast fullständig och halterna av såväl metoxifenoler som polycykliska aromatiska ämnen är mycket låg (Kjällstrand 2002, Olsson 2001, VII).

Tabell 5.1: Aromatiska ämnen i vedrök från olika typer av eldning

Förbränningstyp	Förekomst	Karakteristiska ämnen
Pyrande ofullständig	Livsmedelsrökning	Metoxifenoler
Öppen ofullständig	Skogsbrand	Metoxifenoler och bensen
	Öppen spis	
	Kakelugn	
Kontrollerad ofullständig	Vedpanna	Bensen och PAH
Kontrollerad fullständig	Pelletsbrännare	Mycket låga halter
	Miljömärkt vedpanna	

5.1 Trivseldning

Genom människans eldningshistoria har öppna eldar för matlagning och uppvärmning varit helt dominerande. Fortfarande är trivseldning med ved i till exempel öppna spisar vanligt förekommande. Av tabell 5.2 framgår proportionerna av de viktigaste antioxidanterna i rök från olika varianter av björkvedseldning (III).

Tabell 5.2: Antioxidanter i björkvedsrök. Total koncentration och procentandel av de tio mest förekommande syringolerna, ordnade efter avtagande antioxidanteffekt.

Eldning	Kvävd i laboratoriet	Öppen i laboratoriet	I kakelugn
Ved	Tändsticksstora bitar	Tändsticksstora bitar	Stickor och bitar
Massa (g)	2	10	500
Provtagning	Från stängd kruka	Över krukeld, 50 cm	I skorstenspipan
Volym (ml)	2	40	40
Tid (min)	0.5	2	12
Antal prov	6	6	6
Total konc. (mg m ⁻³)	146 ± 72	9.1 ± 7.7	4.0 ± 1.6
Proportioner (% , medelvärde ± standardavvikelse)			
SyCH=CHCH ₃ (<i>E</i>)	22.4 ± 2.3	14.1 ± 1.6	14.0 ± 2.3
SyCH=CH ₂	13.0 ± 1.4	15.2 ± 1.2	5.5 ± 1.3
SyCH ₂ CH=CH ₂	5.9 ± 0.7	5.6 ± 0.6	5.7 ± 0.8
SyCH ₂ CH ₃	5.4 ± 0.9	8.9 ± 0.8	10.0 ± 1.4
SyCH ₃	11.0 ± 1.7	21.9 ± 1.9	19.1 ± 2.6
SyCH ₂ COCH ₃	6.1 ± 0.4	3.5 ± 0.7	9.8 ± 1.2
SyCH=CHCHO (<i>E</i>)	12.4 ± 0.9	5.1 ± 1.3	5.6 ± 0.6
SyH	6.7 ± 1.4	15.5 ± 2.1	12.0 ± 3.5
SyCOCH ₃	4.8 ± 0.7	2.8 ± 0.3	6.0 ± 0.9
SyCHO	12.3 ± 1.9	7.3 ± 2.0	12.3 ± 3.5

Resultaten enligt tabell 5.2 visar att skorstensrök från en mindre kakelugnsbrasa har en liknande sammansättning av antioxidanter som rök från kvävd och öppen laboratorieeldning i liten skala av motsvarande björkved. Dimetoxifenolerna har rangordnats efter sin antioxidantstyrka i tabellen. Med hänsyn till haltproportionerna har ämnena med konjugerade dubbelbindningar (SyCH=CHCH_3 , SyCH=CH_2) och mättade kolvätegrupper (SyCH_2CH_3 , SyCH_3) störst betydelse i rök från öppen flameldning.

Trivseldning innebär ojämn och ofta relativt låg förbränningstemperatur. En del av de metoxifenoler och andra ämnen som primärt frigörs från veden kommer då inte att förbrännas. Emissionerna av organiska ämnen blir stora, men en stor andel av dem utgörs av fenoliska antioxidanter. I vedpannor blir temperaturen högre och jämnare. Metoxifenolerna förbränns då i större utsträckning och rökhalterna av dem blir låga. Samtidigt ökar andelen av andra mer miljö- och hälsofarliga ämnen i röken (V).

För trivseldning dominerar traditionellt björkved i Sverige. Som framgår av tabellen ger detta röken en stor andel dimetoxifenoler, vilka är effektiva antioxidanter. Annan lövved ger ett likartat antioxidantinnehåll av dimetoxifenoler i röken. Barrved ger däremot rök med ett analogt innehåll av fenoler med endast en metoxigrupp. Rökens antioxidanteffekt blir då svagare. Dessutom innehåller barrved mer extraktivämnena som ökar rökens innehåll av olika miljö- och hälsofarliga kolväten. Rök från biobränslen med lågt lignininnehåll (I) har också en mindre antioxidanteffekt. Vedpannor med högre och jämnare temperatur ger rök med lågt innehåll av organiska ämnen bland vilka olika hälsofarliga ämnesgrupper dominerar.

För att få en bild av rökens hälsofarlighet är det alltså viktigt att inte bara mäta det totala innehållet av organiska ämnen i röken, utan att även studera enskilda ämnen med olika miljö- och hälsopåverkan. En viktig slutsats är att rökens totala innehåll av organiska ämnen inte avspeglar dess hälsofarlighet.

Specifika mätningar av rökens antioxidantinnehåll i relation till hälsofarliga ämnen kan ge en mer rättvisande bild av utsläppen från trivseldning. Detta kan också motivera ändrade och mildrade restriktioner för trivseldning.

5.2 Vedpannor

Tabell 5.3 visar resultat för skorstensanalyser från en konventionell vedpanna (V). Pannan har gjutjärnseldstad med underförbränning och är kopplad till ackumulatortank, men uppfyller inga andra speciella miljökrav. Tabellen ger resultat från olika tidpunkter under en eldningscykel. Observera att resultaten refererar till en enskild panna.

Tabell 5.3: Koncentration (mg m^{-3}) av utvalda ämnen i skorstensrök från vedeldad villapanna.

	Tid under eldningscykeln			
	5 min	12 min	30 min	90 min
Flyktiga kolväten				
Bensen	18.3	41.0	46.7	3.5
Metylbensen	6.1	12.3	11.7	2.2
Styren	3.0	6.3	5.4	0.9
Polycykliska kolväten				
Naftalen	8.8	23.5	22.1	0.9
Fenantren	2.6	21.5	20.0	1.5
Pyren	2.7	20.8	24.2	1.3
Fenol och alkylfenoler				
Fenol	3.5	9.4	14.2	1.7
2-Metylfenol	0.9	3.3	3.3	0.7
3-Metylfenol	1.3	5.8	5.0	1.3
Metoxifenoler				
4-Metyl-2-metoxifenol	0.7	0.3	0.4	1.2
4-Metyl-2,6-dimetoxifenol	1.2	1.3	0.8	3.9
4-(1-Propenyl)-2,6-dimetoxifenol	0.7	0.3	0.4	3.0
4-(2-Oxopropyl)-2,6-dimetoxifenol	1.3	0.3	0.8	2.2
Kolhydratderivat				
2-Furaldehyd	1.6	3.4	1.8	3.7
1,6-Anhydroglukos	8.3	0.8	2.9	3.1

Metoxifenolerna utgör här en betydligt mindre andel jämfört med övriga ämnen än för rök från trivseldning. Detta gäller särskilt för mellanproverna som svarar mot full flamförbränning

och hög temperatur. I stället innehåller röken mer av sekundärt bildade fenoler utan metoxigrupper. Dessa har en mycket svagare antioxidanteffekt.

Metoxifenoler från lignin motsvaras av 1,6-anhydroglukos från cellulosa som är en primär pyrolysisprodukt vid all vedförbränning. Ytterligare nedbrytning av olika polysackarider ger bildning av bland annat aldehyder som 2-furaldehyd.

Det cancerogena kolvätet bensen finns i högst halt i röken av alla aromatiska ämnen. Detta kan förefalla alarmerande, men torde vara normalt för rök från nästan all flamförbränning och glödförbränning av biomassa. Halten av bensen är betydligt högre än halten av metylbensen i vedrök, medan det omvända gäller för bensinavgaser (Barrefors och Petersson 1993). Haltproportionerna av dessa kolväten i omgivningsluft visar att människors bensenexposition domineras av trafikens avgaser även i tätorter med mycket vedeldning.

Tabellen ger resultat för naftalen med två, fenantren med tre och pyren med fyra aromatiska ringar. Halterna är, särskilt för pyren, anmärkningsvärt höga jämfört med bensen. Detta indikerar att även halterna för mer cancerogena PAH med 4-6 ringar kan vara höga. Resultaten skiljer sig tydligt från förbränning med lägre förbränningstemperatur som ger mycket låga PAH-halter jämfört med bensen. Det bör framhållas att resultaten från denna panna sannolikt representerar för vedpannor onormalt höga PAH-halter. Detta projekts huvudinriktning har inte legat på PAH, som studeras i andra projekt.

De betydande emissionerna av hälsofarliga ämnen från den studerade vedpannan visar att anslutning till ackumulatortank inte automatiskt gör en panna tillräckligt miljöanpassad. Den låga andelen antioxidanter i röken kan heller inte kompensera effekter av de hälsofarliga ämnena.

Mer fullständig förbränning är därför vad som krävs för minskad hälsofarlighet. Detta kan åstadkommas effektivt med omvänd förbränning i keramisk eldstad med högre förbränningstemperatur. Särskilda studier av den första miljömärkta vedpannan visade på närmast försumbara emissioner av såväl metoxifenoler som PAH med flera hälsofarliga ämnen

(Kjällstrand 2002). Emissionerna var mycket låga under den första fasen av förbränningscykeln och ännu lägre under den andra delen när förbränningseffektiviteten minskade. Bensen förekom i låga koncentrationer, 1-10 mg/m³, medan metanutsläppen endast var några mg/m³.

Ett annat sätt att få ned utsläppen radikalt är att installera en pelletsbrännare i vedpannor. Med bra utrustning och installation kan emissionerna av organiska ämnen då bli mycket låga (**VII**).

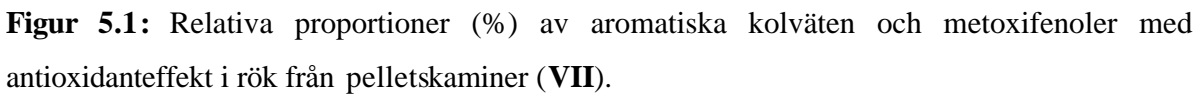
Även om det idag finns mycket bra miljöanpassad teknik för vedeldning, är huvuddelen av de vedpannor som används fortfarande omoderna. Därför innebär en övergång till en miljömärkt vedpanna eller till pelletseldad utrustning nästan alltid minskade emissioner och bättre energiutnyttjande. Det är dock viktigt att välja bra eldningsutrustning och att installera den korrekt. Exempelvis kan variationerna mellan individuella pelletsbrännare vara stora (**VII**).

5.3 Träpellets

Uppvärmning med träpellets i svenska villor har blivit allt vanligare under de senaste åren, både av bekvämlighetsskäl och miljöskäl. Träpellets från sågspån och hyvelspån är ett förnyelsebart bränsle som är lätt att elda energieffektivt på ett miljöriktigt sätt, med små utsläpp. Studier för att karakterisera fenoliska antioxidanter och andra ämnen i rök från småskalig pelletseldning har gjorts inom detta projekt (**VI, VII**).

Pelletsaminer installeras nu i snabb takt i Sverige, och de används redan i stor omfattning i delar av Europa och USA (Vinterbäck och Roos 2000). Eldstaden är liten, men förbränningen blir ändå effektiv genom det homogena och energirika bränslet.

Figur 5.1 visar relativhalter av valda studerade ämnen i rök från pelletsaminer (**VII**). De för barrvedsrök typiska metoxifenolerna utgör en stor andel av de organiska ämnena. Dessa metoxifenoler har dock en svagare antioxidanteffekt än motsvarande dimetoxifenoler från lövved. Halten av fenantren och andra polycykliska aromatiska kolväten är låg jämfört med halten av bensen.



För att ytterligare karakterisera emissionerna från träpellets gjordes laboratoriestudier av röken från flamförbränning och efterföljande glödförbränning (VI). Vid flameldning dominerade metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos i röken, ungefär som vid motsvarande eldning av barrved (I). I röken från glödförbränningen var dessa ämnen praktiskt taget helt borta. Proportionerna av aromatiska kolväten liknade dem i rök från pelletsbrännare med stark dominans av bensen. Rök från glödförbränning av träkol har en liknande sammansättning (Olsson och Petersson

2003). Uppenbarligen medför strukturen av träpellets att de under flamförbränning pyrolyseras och avgasas mycket fullständigare än vanlig ved. Den träkolsliknande återstoden glödförbränns sedan under emission av rök med starkt förändrad sammansättning.

Generellt sett minskar emissionerna av organiska ämnen från eldning avsevärt vid en övergång från ved till pellets. Bensenutsläppet per år från en studerad pellets-kamin beräknades till ca en tiondel av motsvarande utsläpp från en bensinbil (VII).



Ren stamved består främst av lignin och cellulosa och innehållet av mineraler är mycket lågt. En ökad pelletsanvändning är därför miljömässigt fördelaktig med avseende på såväl emissioner som bränsleuttag (Olsson 2002a). Avverkningsrester som toppar och grenar innehåller däremot förhållandevis ~~mer~~ mineral- och näringsämnen. Ett ökat uttag av dessa innebär att skogsekosystemens näringsförråd riskerar att utarmas.

Vedpellets har i själva verket så viktiga miljömässiga fördelar som biobränsle att det kan finnas anledning att reservera det för småskalig användning. De flesta andra biobränslen har en sammansättning som medför mer emissioner av miljöfarliga ämnen. Eventuella satsningar på andra pelletstyper än träpellets för småskalig användning bör föregås av ingående forskningsstudier av vilka ämnen som emitteras.

5.4 Livsmedelsrökning

Lövvedsrök för rökning av fisk och vissa charkprodukter utgörs till stor del av ämnen som är effektiva antioxidanter. Kommersiell rökning studerades med inriktning på rök från alspån (IV). Röken genererades vid jämn och låg temperatur (ca 400°C) och användes sedan direkt för storskalig rökning. Röken innehöll höga halter av ett tiotal dimetoxifenoler som är kraftfulla antioxidanter (Tabell 5.4). Rökgenerering från till exempel alspån för livsmedelsrökning kan ses som ett sätt att få ut närmast maximal rökmängd från ved med avseende på organiska ämnen, och särskilt fenoliska antioxidanter. Bokved, som används mycket för rökning i sydligare länder, ger ungefär samma proportioner av olika metoxifenoler. Flytande rök används

alltmer, men har visat sig innehålla en mindre andel av de metoxifenoler som är de mest effektiva antioxidanterna (Guillén och Ibargoitia 1998).

Tabell 5.4: Proportionerna mellan specifika metoxifenoler i rök från pyrande alspån vid industriell livsmedelsrökning, listade efter minskande antioxidanteffekt (IV).

Fenoler	Rökkammare			Kvävd
	Serie av tre prover			labeldning
SyCH=CHCH ₃ (<i>E</i>)	14.3	15.9	15.5	16.8
SyCH=CHCH ₃ (<i>Z</i>)	1.8	1.8	1.8	2.8
SyCH=CH ₂	4.8	5.8	4.9	9.6
SyCH ₂ CH=CH ₂	1.5	1.8	1.8	3.9
SyCH ₂ CH ₂ CH ₃	1.5	1.8	1.8	1.7
SyCH ₂ CH ₃	2.9	3.3	3.1	4.3
SyCH ₃	5.5	6.5	5.8	8.7
SyCH ₂ COCH ₃	8.5	8.7	8.8	4.5
GuCH=CHCH ₃ (<i>E</i>)	2.2	2.5	2.7	4.2
GuCH=CH ₂	2.2	2.5	2.7	4.0
SyCH=CHCHO (<i>E</i>)	6.6	7.6	6.6	6.6
SyH	4.0	4.3	4.4	10.0
SyCOCH ₂ CH ₃	2.2	2.2	1.8	1.0
SyCOCH ₃	6.6	5.8	6.6	2.6
SyCHO	15.8	9.8	9.7	6.1
GuCH ₂ CH ₃	2.9	2.9	3.5	1.2
GuCH ₃	5.1	5.4	6.6	2.6
GuCH ₂ COCH ₃	1.8	1.8	1.8	1.4
GuCH=CHCHO (<i>E</i>)	2.2	2.5	2.7	2.9
GuH	5.9	5.4	6.2	2.8
GuCHO	1.5	1.4	1.3	2.2

Ett primärt syfte med rökningen är att förlänga livsmedlets hållbarhet. Antioxidanterna i röken bidrar då genom att motverka oxidation. De fenoliska antioxidanterna skyddar framför allt livsmedlets fett mot lipidperoxidation. I samband med måltiden tas metoxifenolerna upp från livsmedlet till blodet och utsöndras sedan till stor del med urin (Dills *et al.* 2001). Effekten på kroppens celler liknar biokemiskt den skyddseffekt som röken har på livsmedlen och fettsyrorerna i dem.

De fenoliska antioxidanterna står för huvuddelen av såväl livsmedlens rökarom som vedrökens väldoft. Den mest välkända av metoxifenolerna är vanillin, men även de övriga ger varierande aromer.

Vid höga temperaturer minskar antioxidantinnehållet och i stället ökar andelen hälsofarliga ämnen i vedröken. Vid rökning hemma och annan småskalig rökning är det därför angeläget att undvika alltför hög temperatur. Pyrelidning vid låg temperatur och låg syretillgång ger hög totalhalt av metoxifenoler och en stor andel av de metoxifenoler som har starkast antioxidanteffekt. Det senare beror bland annat på att nedbrytning och oxidation av metoxifenolernas sidokedjor motverkas. Halten av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är mycket låg i rök från pyrande alspån jämfört med rök från flameldning av ved.

5.5 Skogs- och hyggesbränder

Rök från såväl skogsbränder som kontrollerad hyggesbränning påminner om emissionerna från traditionell öppen vedeldning. Vid en brand varierar dock förbränningsförhållandena mer okontrollerat, och bränslet har en betydligt mer komplex sammansättning. Förutom ren stamved innehåller ju skogsbiotoperna även bland annat kväverika barr och löv, och undervegetation som mossor och lavar.

Stora rökmängder emitteras från skogs- och savannbränder över hela världen varje år. I Sverige har skogsbränder bekämpats effektivt under lång tid, men nu har hyggesbränning åter börjat tillämpas av miljöskäl. Det har visat sig att många arter gynnas av att skogen brinner. Bränder ökar även skogs markernas produktivitet (Wardle *et al.* 2003).

I en studie eldades olika typer av växtmaterial från svenska skogar i laboratorieskala (I). Metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos i röken analyserades. Delar av resultaten presenteras i tabell 5.5.

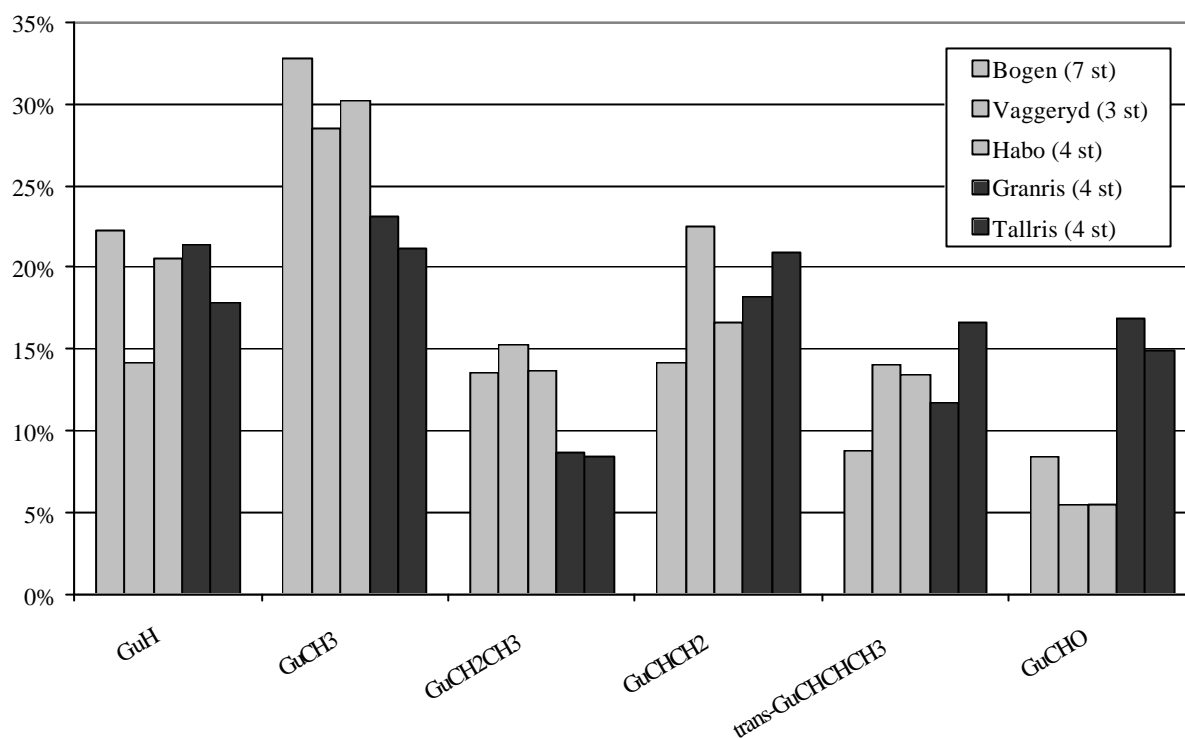
Tabell 5.5: Koncentration av metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos i rök från eldning av skogsbiomassa (mg m^{-3}).

	Stamved	Barr	Ormbunke	Gräs	Vedigt ris	Stamved
	Tall	Tall	Örnbräken	Kruståtel	Ljung	Björk
2-Metoxifenoler	150	160	90	190	28	70
2,6-Dimetoxifenoler	-	-	-	80	30	320
1,6-Anhydroglukos	130	630	150	130	40	60

Resultaten visade att rök från brinnande delar av barrträd och en ormbunke innehöll 2-metoxifenoler. Rök från björk, gräs och ljung innehöll även 2,6-dimetoxifenoler. Detta är vad som kunde förväntas med hänsyn till de olika arternas ligninstrukturer. Det visade sig också att röken från de kolhydratrika barren innehöll en större andel 1,6-anhydroglukos.

För att få en mer verklighetstrogen bild av hyggesbränning eldades gran-, tall- och björkris även i utomhusförsök (Kjällstrand 2002). En stor del av de identifierade organiska ämnena var metoxifenoler. I rök från brinnande björkris uppgick de till hela 45%. Det carcinogena ämnet bensen var det mängdmässigt viktigaste aromatiska kolvätet. Vid en brand förändras förbränningsförhållandena från plats till plats och från sekund till sekund. Detta innebär stora variationer mellan primära och sekundära förbränningsprodukter i röken.

Under sommaren 2001 besöktes tre hyggesbränder som anordnats i småländska Habo och Vaggeryd, samt i Bogen i Värmland. Rökprov samlades på adsorbentrör och kunde sedan analyseras i laboratoriet. I figur 5.3 åskådliggörs fördelningen mellan de kvantitativt viktigaste metoxifenolerna från riseldning och hyggesbränning.



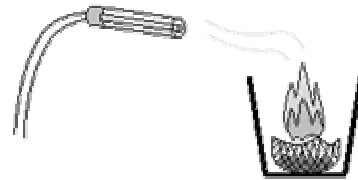
Figur 5.3: Relativa proportioner av de sex kvantitativt viktigaste metoxifenolerna i rök från hyggesbränning och riseldning. Staplarna illustrerar medelvärden för utförda provtagningar (antal inom parentes).

6 Experimentella metoder

Resultaten från projektet bygger på ett mångårigt utvecklingsarbete av provtagnings- och analysmetoder och på erfarenheter av metodernas tillämpning för olika typer av luftföroreningar. Provtagning och bestämning av flyktiga och halvflyktiga ämnen i rökgaser är en svår analytisk utmaning på grund av den komplexa och delvis reaktiva mixen av många ämnen. Vår metod med lågvolymprovtagning på adsorbentrör av Tenax typ i kombination med termisk desorption och GC-MS fungerade över förväntan. Metoden har bland annat möjliggjort samtidig bestämning av bensen och metoxifenoler med flera halvflyktiga ämnen. Metodbeskrivningar finns i de refererade vetenskapliga artiklarna och avhandlingarna. Här ges endast en kort översiktlig orientering om metoderna.

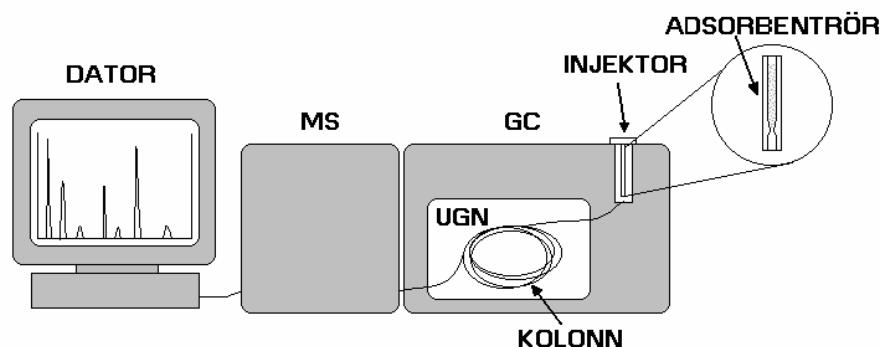
6.1 Laborieförsök

Vid laboriefeldningar i dragskåp har rök från flammande förbränning, glödande förbränning och kvävd eldning undersökts.



Figur 6.1: Provtagning på Tenaxadsorbent

Rökprov togs med en gastät spruta eller på Tenaxadsorbent. En stor fördel med adsorbentrörsprovtagning är att ämnen i låga halter koncentreras upp. Dessutom kan ämnen som förekommer i gasfas samlas och analyseras tillsammans med mindre flyktiga ämnen som kondenserat ut på partiklar. Den analytiska utrustning som använts är främst gaskromatografi med masspektrometri (GC-MS).



Figur 6.2: Skiss över den analytiska utrustningen för gaskromatografi och masspektrometri.

6.2 Skorstensmätningar

En fördel med att mäta emissionerna i skorstensmynningen är att de verkliga utsläppen till omgivningen studeras. Exempelvis kommer inte de ämnen som naturligt kondenserar ut i skorstenen med vid provtagningen. Rökprover togs på Tenaxadsorbentrör och i Tedlarpåsar för laboratorieanalys med GC-MS.

Halvflyktiga organiska ämnen analyserades med gaskromatografi och masspektrometri, medan vissa lättflyktiga kolväten bestämdes gaskromatografiskt med användning av en aluminiumoxidkolonn och flamjonisationsdetektor. Kolmonoxid och koldioxid analyserades gaskromatografiskt med varmtrådsdetektor. Temperatur, rökgasflöde, kolmonoxid halt, koldioxid halt och kväveoxidhalt mättes under vissa provtagningsserier med direktvisande instrument från Nordtec Instruments AB.

7 Slutsatser

7.1 Antioxidanter

- Förekomsten av metoxifenoler i vedrök är känd från tidigare studier. Däremot tycks antioxidantaspekten på inandad rök ha förbisetts trots att många fenoliska ämnen är väl kända för sina antioxidantegenskaper.
- Lövvedsrök karakteriseras av dimetoxifenoler med starkare antioxidanteffekt än metoxifenolerna i barrvedsrök. De enskilda metoxifenolerna har kunnat rangordnas med avseende på såväl halter i röken som antioxidanteffekt.
- Traditionell, öppen vedeldning ger en högre halt och en högre andel antioxidanter i röken jämfört med modernare vedpannor. En särskilt hög andel antioxidanter ger flamlös rökgenerering för till exempel livsmedelsrökning.
- Vedröksantioxidanter kan förklara skillnader i hälsofarlighet mellan olika typer av partiklar i luft. Lungcancerrisken har visats vara mycket lägre för ämnena på rökpartiklar från lövved än för partikelbundna ämnen från trafiken.

7.2 Nya synsätt

- Olika restriktioner för vedeldning måste ta hänsyn till de ofta stora skillnaderna i rökens sammansättning. Röken från trivseldning innehåller en mycket större andel oskyldiga ämnen än röken från eldning i vedpannor.
- Jämförelser av totalhalter av organiska ämnen och partiklar är ofta grovt vilseledande. Komplettering erfordras med mätningar av specifika ämnen.
- För såväl stora utsläpp från vedpannor som små utsläpp från pelletsbrännare finns betydande skillnader mellan olika utrustningar. Rätt val och bra installation av förbränningsutrustning ger stora möjligheter att ytterligare minska utsläpp av miljö- och hälsofarliga ämnen från vedeldning.
- Vedrökens betydelse för miljö och hälsa måste ses i ett ekologiskt-kemiskt långsiktigt perspektiv. Människan har exponerats för vedrök från matlagning och uppvärmning i tusentals generationer.

Publikationslista

Denna rapport inriktas på resultat och slutsatser av brett intresse för småskalig vedeldning i Sverige. Den bakomliggande forskningen har presenterats internationellt i följande vetenskapliga artiklar och avhandlingar. Dessa publikationer innehåller också ett stort antal litteraturreferenser.

Vetenskapliga artiklar

- I** Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. Kjällstrand J, Ramnäs O och Petersson G, Chemosphere, 2000, 41, 735-741
- II** Coniferyl alcohol from newsprint burning. Kjällstrand J och Petersson G, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2000, 15, 98-100
- III** Phenolic antioxidants in wood smoke. Kjällstrand J och Petersson G, The Science of the Total Environment, 2001, 277, 69-75
- IV** Phenolic antioxidants in alder smoke during industrial meat curing. Kjällstrand J och Petersson G, Food Chemistry, 2001, 74, 85-89
- V** Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning. Kjällstrand J och Petersson G, Environmental Technology 2001, 22, 391-395
- VI** Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets. Olsson M, Kjällstrand J och Petersson G, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67, 135-141
- VII** Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden. Olsson M, Kjällstrand J och Petersson G, Biomass and Bioenergy, 2003, 24, 51-57

Avhandlingar

- Phenolic antioxidants in wood smoke. Kjällstrand J, doktorsavhandling, 2002
- Wood pellets as low-emitting residential biofuel. Olsson M, licentiatavhandling, 2002

Svenska rapporter

- Träpellets som småskaligt biobränsle. Olsson M, 2001

Det stora intresset för projektet har möjliggjort bred informationsspridning om viktiga resultat. Intervjubaserade populärvetenskapliga artiklar, inslag i radio- och TV-program samt hundratals nyhetsartiklar baserade på våra press-PM har då haft särskilt stor betydelse.

Urval av populärvetenskapliga artiklar

- Antioxidanter skyddar vedeldaren. Kjällstrand J, Bioenergi Villa Special, nr 1/00
- Träpellets – ett miljövänligt villabränsle? Olsson M, Energi & Miljö 12/2002

Press-PM (återges i bilaga)

- Antioxidanter i vedrök – hälsorisker måste omvärderas, december 1999
- Ämnen från vedrök hälsofaktor i såväl rökta livsmedel som inandningsluft, julen 2001
- Bensen i tätortsluft – vedeldningen oskyldig jämfört med trafiken, januari 2001
- Fenoliska antioxidanter i vedrök, september 2002
- Träpellets villapannans miljöguld, oktober 2001
- Wood pellets – a biofuel for residences, april 2002
- Miljöbyte i villan – träpellets ersätter elvärme, vintern 2003

Referenslista

Utöver denna lista finns mer heltäckande referenser i de vetenskapliga artiklarna och avhandlingarna samt den delrapport om pellets som blivit resultatet av projektet.

Alén R, Kuoppala E och Oesch P (1996) Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 137-148

Barclay L R C, Xi F och Norris J Q (1997) Antioxidant properties of phenolic lignin model compounds. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 17, 73-90

Barrefors och Petersson (1992) Volatile hazardous hydrocarbons in a Scandinavian urban road tunnel. *Chemosphere*, 25, 691 - 696

Barrefors G och Petersson G (1993) Assessment of ambient volatile hydrocarbons from tobacco smoke and from vehicle emissions. *Journal of Chromatography*, 643, 71-76

Barrefors G och Petersson G (1995a) Volatile hydrocarbons from domestic wood burning. *Chemosphere*, 30, 1551-1556

Barrefors G och Petersson G (1995b) Assessment by GC and GC-MS of volatile hydrocarbons from biomass burning. *Journal of Chromatography*, 710, 71-77.

Bird M I och Cali J A (1998) A million year record of fire in sub-Saharan Africa. *Nature*, 394, 767-769

Brunke E-G, Laubschange C och Scheel H E (2001) Trace gas variations at Cape Point, South Africa during May 1997 following a regional biomass burning episode. *Atmospheric Environment*, 35, 777-786

Crutzen P J och **Andreae M O** (1990) Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250, 1669-1678

Cupitt L, **Glen W G** och **Lewtas J** (1994) Exposure and risk from ambient particle-bound pollution in an airshed dominated by residential wood combustion and mobile sources. *Environmental Health Perspectives*, 102, 75-84

Dills R L, **Zhu X** och **Kalman D A** (2001) Measurement of urinary methoxyphenols and their use for biological monitoring of wood smoke exposure. *Environmental Research Section A*, 85, 145-158

Egsgaard H och **Larsen E** (2000) Thermal transformation of light tar – specific routes to aromatic aldehydes and PAH. In proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, June 2000 Sevilla, Spain, James & James (Science Publishers) Ltd London, 1468-1471

Granström A (1991) Elden i människans tjänst. *Skog&Forskning* 4, 6-12

Granström K (2002) Emissions of volatile organic compounds during drying of wood. Licentiatavhandling, Karlstad Universitet

Guillén M D och **Ibargoitia M L** (1998) New components with potential antioxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavoring preparations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 1276-1285

Gustavsson L, **Tullin C** och **Wrande I** (2001) Small-scale biomass combustion in Sweden – research towards a sustainable society. In proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, June 2000 Sevilla, Spain, James & James (Science Publishers) Ltd London, 1553-1555

Jenkins B M, Jones A D, Turn S Q och Williams R B (1996) Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment* 30 (22), 3825-3835

Johansson L S, Tullin C, Leckner B och Sjövall P (2003) Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy*, *in press*

Johansson L, Gustavsson L, Tullin C och Cooper D (2003) Emissioner från småskalig biobränsleeldning – mätningar och preliminära mängdberäkningar. SP Rapport 2003:8

de Jong W, Pirone A och Wójtowicz M A (2003) Pyrolysis of *Miscanthus Giganteus* and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics. *Fuel*, 82, 1-9

Kjällstrand J (2002) Phenolic antioxidants in wood smoke. Doktorsavhandling, Chalmers

Kjällstrand J (2001) Luftföroreningar från hyggesbränning. Rapport från projekt för Kungliga Skogs- och LantbruksAkademien

Kjällstrand J (2000) Antioxidanter skyddar vedeldaren. *Bioenergi villa* nr 1/00

Kjällstrand J, Ramnäs O och Petersson G (1998) Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood. *Journal of Chromatography A*, 824, 205-210

Kjällstrand J, Ramnäs O och Petersson G (2000) Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere*, 41, 735-741 (I)

Kjällstrand J och Petersson G (2000) Coniferyl alcohol from newsprint burning. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15, 98-100 (II)

Kjällstrand J och **Petersson G** (2001) Phenolic antioxidants in wood smoke. The Science of the Total Environment, 277, 69-75 (**III**)

Kjällstrand J och **Petersson G** (2001) Phenolic antioxidants in alder smoke during industrial meat curing. Food Chemistry, 74, 85-89 (**IV**)

Kjällstrand J och **Petersson G** (2001) Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning. Environmental Technology, 22, 391-395 (**V**)

Larfeldt J, **Leckner B** och **Melaaen M** (2000) Modelling and measurement of pyrolysis of large wood particles. Fuel, 79, 1637-1643

Olsson M (2002a) Wood pellets as low-emitting residential biofuel. Licentiatavhandling, Chalmers

Olsson M (2002b) Träpellets – ett miljövänligt villabränsle? Energi & Miljö nr 12/2002

Olsson M (2001) Träpellets som småskaligt biobränsle. Rapport till Energimyndigheten

Olsson M, **Kjällstrand J** och **Petersson G** (2003) Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003a, 67, 135-141 (**VI**)

Olsson M, **Kjällstrand J** och **Petersson G** (2003) Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden. Biomass and Bioenergy, 2003b, 24, 51-57 (**VII**)

Olsson M och **Petersson G** (2003) Benzene emitted from glowing charcoal. The Science of the Total Environment, 303, 215-220

Petersson G (2002) Kemisk Miljövetenskap 5:e upplagan. Chalmers

Rupar-Gadd K (2003), A Parameter Study of Drying and Storage of Biomass. Licentiatavhandling, Växjö Universitet

Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R och Simoneit B R T (2001) Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood. Environmental Science and Technology 35, 1716-1728

Simoneit B R T, Schauer J J, Nolte C G, Oros D R, Elias V O, Fraser M P, Rogge W F och Cass G R (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmospheric Environment, 33, 173-182

Strömvall A-M och Petersson G (1991) Conifer monoterpenes emitted to air by logging operations. Scandinavian Journal of Forest Research, 6, 253 - 258

Thörnqvist M och Ehrenberg L (1994) On cancer risk estimation of urban air pollution. Environmental Health Perspectives, 102, 173-182

Vinterbäck J och Roos A (2000) Residential wood pellet heating in Austria, Northeastern USA and Sweden, Forest Products Journal, *in press*

Wardle D A, Hörnberg G, Zackrisson O, Kalela-Brundin M och Coomes D A (2003) Long-Term Effects of Wildfire on Ecosystem Properties Across an Island Area Gradient. Science, 300, 972-976

Witschi H (2001) A short history of lung cancer. Toxicological Sciences, 64, 4-6

Bilagor

Press-PM

Antioxidanter i vedrök – hälsorisker måste omvärderas

Ämnen från vedrök hälsofaktor i såväl rökta livsmedel som inandningsluft

Bensen i tätortsluft – vedeldningen oskyldig jämfört med trafiken

Fenoliska antioxidanter i vedrök

Träpellets villapannans miljöguld

Wood pellets – a biofuel for residences

Miljöbyte i villan – träpellets ersätter elvärme

Sammanfattningar från vetenskapliga artiklar (svenska översättningar av de engelska sammanfattningarna från tre av de mest centrala vetenskapliga artiklarna inom projektet):

Phenolic antioxidants in wood smoke.

Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning.

Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets.

Sammanfattningar från avhandlingar och rapporter

Phenolic antioxidants in wood smoke.

Wood pellets as low-emitting residential biofuel.

Träpellets som småskaligt biobränsle.

ANTIOXIDANTER I VEDRÖK

Hälsorisker måste omvärderas

- (1) Rök från småskalig vedeldning innehåller en stor andel fenoliska ämnen med antioxidantegenskaper. Vedröksfenolerna liknar kemiskt den välkända antioxidanten E-vitamin.
- (2) Vanillin är en av de dominerande fenolerna. Med avancerad analysmetodik har vi identifierat ett fyrtiotal fenoler med liknande struktur.
- (3) Rök från björkved och annan lövved innehåller en grupp av fenoler (dimetoxifenoler) som har starkare antioxidantegenskaper än fenolerna från barrved.
- (4) Fenolerna är specifika för rök från biobränslen eftersom de bildas från vedämnet lignin. Fenolerna kondenseras ut på vedrökens partiklar och utgör en stor andel av dessa.
- (5) Rökpartiklarnas höga innehåll av antioxidanter gör dem rimligen mycket mindre hälsofarliga än partiklar från trafikens avgaser. Detta är viktigt eftersom små partiklar i luft alltmer bedöms som en särskilt stor hälsorisk.
- (6) Vedrök och trafikavgaser jämförs ofta med avseende på uppkomst av cancer och allergier utan att skillnaderna i kemisk sammansättning beaktas. Detta är vilseledande.
- (7) Framför julbrasan kan det vara trivsamt att tänka på att både den vedrök vi inandas från brasan och den vi släpper ut genom skorstenen innehåller "skyddsänglar" i form av antioxidanter.

Slutsatserna och informationen baseras på vår forskning om rök från biobränslen under de senaste två åren. Forskningen är en uppföljning av tidigare mångåriga studier vid vår avdelning av trafikens luftföroreningar.

Kommentarer

1. Antioxidanter i kost och kosttillskott har alltmer uppmärksammats som skyddsfaktorer mot syreradikaler, sjukdomar och åldrandeprocesser. De fenoliska antioxidanterna i vedrök är speciella genom att de upptas via andningsvägarna och direkt påverkar dessa.
2. Vissa fenoler från biobränslen är kända sedan tidigare. Vi har analyserat förekomst och mängdfördelning av metoxifenoler från brasliknande eldning i liten skala. Analyserna har gjorts med gaskromatografi och masspektrometri.
3. Traditionellt används främst björkved för trivseldning i Sverige. Det mesta av lövvedsrökens antioxidant är 2,6-dimetoxifenoler. De i barrved dominerande 2-metoxifenolerna har en svagare antioxidanteffekt.
4. Lignin utgör ungefär en tredjedel av ved, och metoxifenolerna från ligninet kan utgöra en liknande stor andel av vedrökspartiklarna. Tobak och andra biobränslen med lågt lignininnehåll ger däremot en rök med lågt innehåll av metoxifenoler.
5. De vedröksspecifika ämnen från lignin och cellulosa som dominerar på vedrökspartiklar är inte kända för allvarliga hälsoeffekter. Polycykliska och andra dokumenterat hälsofarliga ämnen utgör en större andel på trafikemitterade partiklar som dessutom saknar vedrökens antioxidant.
6. Skillnaderna i kemisk sammansättning kan förklara skillnader i cancerogenicitet och andra hälsoeffekter för partiklar från olika källor. Amerikanska studier visar på flera gånger högre lungcancerrisk för partiklar från trafiken än för partiklar från lövvedsrök.
7. De fenoliska antioxidanterna finns i stor mängd i rök från bränder och eldning med ofullständig förbränning. I rök från storskaliga effektiva anläggningar för biobränslen är deras förekomst däremot försumbar.

Grundläggande delar av vedröksstudierna återfinns i följande två vetenskapliga artiklar:

- J Kjällstrand, O Ramnäs and G Petersson, Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood, *J Chromatogr A*, 824 (1998) 205-210

- J Kjällstrand, O Ramnäs and G Petersson, Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials, *Chemosphere*, in press

Ämnen från vedrök hälsofaktorer i såväl rökta livsmedel som inandningsluft

Vår forskning har visat att lövvedsrök, som används för rökning av fisk och vissa charkprodukter, till stor del utgörs av ämnen som är effektiva antioxidanter.

Vi har särskilt studerat rök från alspån, genererad vid jämn och låg temperatur (ca 400°C) och sedan direkt använd för storskalig traditionell rökning. Denna rök innehåller höga halter av ett tiotal dimetoxifenoler som är kraftfulla antioxidanter.

Antioxidanterna tas upp av den som äter rökt mat, sprids i kroppen med blodet och ger en skyddseffekt i kroppens celler på liknande sätt som E-vitamin.

Efter måltider med rökt mat utsöndrar vi ökade mängder av metoxifenoler, som har transporterats genom kroppen på olika vägar. Effekten på oss själva liknar biokemiskt den skyddseffekt som röken har på livsmedlen och fettsyrorerna i dem.

Samma antioxidanter finns också i röken från lövvedsbrasan och påverkar vid inandning även luftvägarna.

Vi har tidigare visat att rök från eldning av björkved vid förhållandevis låg temperatur i t ex en öppen spis eller kakelugn innehåller höga halter av dimetoxifenoler. Detta kan vara en positiv hälsofaktor eftersom inandningsluften till skillnad från födan inte innehåller vitaminer och andra antioxidanter.

De fenoliska antioxidanterna står för huvuddelen av såväl livsmedlens rökarom som vedrökens väldoft.

Den mest välkända av metoxifenolerna är vanillin, men även de övriga ger varierande angenäma aromer. Det är logiskt att våra lukt- och smaksinnen under tusentals generationer utvecklats så att vi attraheras av de hälsoskyddande ämnen som vi alltid omgivits av.

Vid höga temperaturer minskar antioxidantinnehållet och i stället ökar andelen hälsofarliga ämnen i vedröken.

I rök från ofullständig förbränning vid högre temperatur, i t ex vedpannor, är halten av antioxidanter lägre och andelen hälsofarliga aromatiska kolväten ofta högre. Röklukten uppfattas då också som mindre angenäm och ofta som direkt obehaglig.

Vid hemrökning och annan småskalig rökning är det angeläget att undvika alltför hög temperatur.

Halten av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är mycket låg i flamfritt genererad rök från alspån men betydligt högre i rök från flameldning av ved. Samtidigt minskar halten av antioxidanterna, vilka sannolikt direkt motverkar de skadliga ämnenas effekter.

Rätt rökt fisk kan antas vara en särskilt hälsosam delikatess genom sitt innehåll av både fiskfettsyror och fenoliska antioxidanter, som skyddar såväl fettsyrorerna som fiskätaren.

Fleromättade fettsyror, som de speciella hälsoskyddande fettsyrorerna i fet fisk, är särskilt oxidationskänsliga och därmed viktiga att skydda med antioxidanter. Fisk röks också normalt med färsk rök, medan importerad flytande rök används för många charkprodukter.

Referenser:

- "Phenolic antioxidants in alder smoke during industrial meat curing", Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, Food Chemistry 74 (2001) 85-89.
- "Phenolic antioxidants in wood smoke", Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, The Science of the Total Environment 277 (2001) 69-75.
- "Measurement of urinary methoxyphenols and their use for biological monitoring of wood smoke exposure", R.L. Dills, X. Zhu and D.A. Kalman, Environmental Research Section A 85 (2001) 145-158.

Bensen i tätortsluft

Vedeldningen oskyldig jämfört med trafiken

- Det cancerogena kolvätet bensen har fått stor uppmärksamhet därför att framtagna gränsvärden och risknivåer överskrids i svenska tätorter.

Bensen tillhör de ämnen för vilka utsläpp och lufthalter blir särskilt höga i länder med kyliga vintrar. Både EU, Naturvårdsverket och Miljömedicinska Institutet anger högsta acceptabla halter från olika utgångspunkter. Mätningar i svenska tätorter under 90-talet visar att dessa gränser överskrids inte bara i trafikmiljöer utan även i tätorternas bakgrundsluft.

- Höga uppmätta halter under vintern, även i små nordliga tätorter, har lett till att vedeldning uppfattats som en viktig bidragande orsak.

I färsk mätstatistik från Naturvårdsverket och Statistiska centralbyrån för vintern 99/00 redovisas bensenhalter för bakgrundsluft i bl a Årjäng, Orsa, Hudiksvall, Kramfors, Strömsund och Lycksele som ligger högre än angivna halter för Stockholm och Göteborg. I samtliga fall är halten av metylbensen (toluen) mer än dubbelt så hög som bensenhalten, vilket är typiskt för trafikförorenad tätortsluft.

- Vi har nu visat att haltförhållandet mellan bensen och andra kolväten i tätortsluft stämmer överens med bilavgaser, men inte med vedrök.

För skorstensutsläpp från såväl trivseldning med ved som panneldning mot ackumulatortank visar våra nya studier att halten av bensen är högre än halten av metylbensen (1). Detta är i själva verket typiskt för all biomassaförbränning. Att haltförhållandet blir det omvända för utsläpp från bensinfordon beror på att bensin innehåller mycket mer metylbensen än bensen och att dessa kolväten delvis emitteras oförbrända vid t ex kallstarter.

- Slutsatsen blir att människors exposition för bensen till helt övervägande del kommer från bensinavgaser i såväl stora som små tätorter.

Att bensen i tätorternas bakgrundsluft främst kommer från bensinfordon innebär en stark dominans för trafikens utsläpp. Nära trafiken och inuti bilar och bussar är bensenhalterna flera gånger högre och beror praktiskt taget helt på utsläpp från bensinfordon. Utsläpp från vedeldning sker genom skorstenar på hög höjd och halterna i marknivå blir normalt låga.

- De bensenhalter som uppmäts i en viss tätort beror i första hand på avståndet till närmaste trafik och kan inte användas för att jämföra befolkningens bensenexposition mellan olika tätorter.

Andra faktorer som kan påverka uppmätta bensenhalter är antalet bensindrivna fordon, markinversioner över snötäckt mark, samt i vissa fall snöskotrar med deras mycket stora utsläpp. Vill man uppvisa låga halter jämfört med vad människor utsätts för gäller det i första hand att mäta långt från trafiken och på högre höjd än näsnivå.

Referenser:

- (1) Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, 2000, Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning, Environmental Technology, in press
- (2) Gunnar Barrefors and Göran Petersson, 1995, Volatile hydrocarbons from domestic wood burning, Chemosphere 30, 1551
- (3) Gunnar Barrefors and Göran Petersson, 1992, Volatile hazardous hydrocarbons in a Scandinavian urban road tunnel, Chemosphere 25, 691
- (4) Gunnar Barrefors and Göran Petersson, 1996, Exposure to volatile hydrocarbons in commuter trains and diesel buses, Environmental Technology 17, 643

Fenoliska antioxidanter i vedrök

Rök från traditionell småskalig vedeldning innehåller metoxifenoler med antioxidant-egenskaper. De kan troligen motverka hälsoeffekterna av skadliga ämnen i röken. Jennica Kjällstrand vid Institutionen för kemiteknik och miljövetenskap på Chalmers har studerat organiska ämnen i vedrök, med särskild inriktning på just metoxifenoler. Den 18 september försvarar hon sin avhandling "Phenolic antioxidants in wood smoke".

Rök från småskalig eldning av biobränslen är en komplex blandning av ämnen med varierande miljö- och hälsopåverkan. Jennica Kjällstrand har undersökt metoxifenoler och andra organiska ämnen i rök från olika typer av vedeldning. Hon har analyserat rök från eldning i laboratorieskala och från verklig eldning med provtagning vid hustakens skorstenar.

Metoxifenoler bildas från vedens lignin och utgör en stor del av rökens organiska ämnen när ved brinner ineffektivt vid låg temperatur, till exempel vid trivseldning i en öppen spis. När förbränningstemperaturen ökar, minskar både mängden rök och andelen metoxifenoler. Istället ökar proportionen av hälsofarliga ämnen.

Vid en jämförelse mellan en kakelugn och en modern, men inte miljöklassad, vedpanna innehöll röken från kakelugnen huvudsakligen metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos. De är primära nedbrytningsprodukter från lignin och cellulosa. I rök från den moderna pannan fanns dessa ämnen endast i små proportioner. Den organiska fraktionen innehöll istället hälsofarliga sekundära nedbrytningsprodukter, som bensen och polycykliska aromatiska ämnen. Vid eldning i moderna, högeffektiva vedpannor eller pelletsbrännare var rökens innehåll av organiska ämnen mycket litet.

Metoxifenolernas antioxidanteffekt varierar med deras kemiska struktur. Antioxidanter motverkar fria radikaler, vilka anses ha en nyckelroll i uppkomsten av cancertumörer, hjärt-kärlsjukdomar och cellernas åldrande. I rök från björk- och annan lövved finns 2,6-dimetoxifenoler. De är effektivare antioxidanter än 2-metoxifenolerna i barrvedsrök. Metoxifenolerna kan ha en sidokedja som ökar eller minskar antioxidanteffekten. Det välkända ämnet vanillin tillhör de svagaste antioxidanterna i vedrök. Rök som används för att röka livsmedel i ett rökeri visade sig innehålla särskilt mycket metoxifenoler. I rökt mat har antioxidanterna betydelse för såväl smak som hållbarhet.

Jennica Kjällstrand
Kemiteknik och miljövetenskap
Chalmers
Tel 031 772 3005
E-post jennica@kmv.chalmers.se

Maria Olsson, civ ing, 031/7723005
Jennica Kjällstrand, tekn lic, 031/7723005
Göran Petersson, docent, 031/7722998

Press-PM
inför pelletskonferensen i Lundsbrunn
2001-10-17

Träpellets Villapannans Miljöguld

Träpellets från sågspån och hyvelspån är sannolikt det miljömässigt bästa bränslet för småskalig uppvärmning. Det visar vår senaste forskning som finansieras av Energimyndigheten.

Träpellets kan karakteriseras som ett högvärdigt biobränsle som till skillnad från andra avfallsbiobränslen inte är förorenat. Jämfört med många biobränslen från skogs- och jordbruk medför träpellets inte heller näringsförluster och andra miljöeffekter vid uttag.

Jämn bränslekvalitet och jämn förbränning gör att utsläppen av miljö- och hälsofarliga ämnen (som t ex aromatiska kolväten) blir mycket lägre än från genomsnittlig vedeldning för såväl pannor som kaminer.

Träpellets har till skillnad från ved enhetlig storlek och enhetlig låg fukthalt. Automatisk matning gör dessutom eldningen både jämnare och mycket mindre tidsödande än vanlig vedeldning.

De små utsläppen gör att pelletseldning lämpar sig väl även för tätbebyggda villaområden. Trafiken ger upphov till mycket högre halter av hälsofarliga luftföroreningar.

En viktig skillnad är att bilavgaser släpps ut i marknivå där människor finns, medan rök från ved- och pelletseldning släpps ut på hög höjd. Bilavgaser luktar tyvärr mindre än vedrök, trots att många ämnen i vedrök är jämförelsevis ofarliga.

De ökade utsläppen vid tändning och tillfälliga störningar består till stor del av partiklar med fenoliska antioxidanter, vilka troligen motverkar effekten av hälsofarliga ämnen i röken.

Skillnader i kemisk sammansättning gör att partiklar från olika slag av pelletseldning och vedeldning kan ha mycket varierande hälsofarlighet. Vid låg förbränningstemperatur blir partikelutsläppen mycket större, men partiklarnas hälsofarlighet förhållandevis mindre.

Andra biomassabränslen och avfallsbiobränslen ger mer aska, mer miljö- och hälsofarliga rökkomponenter, samt mindre antioxidanter och bör därför i första hand användas för värmeverk.

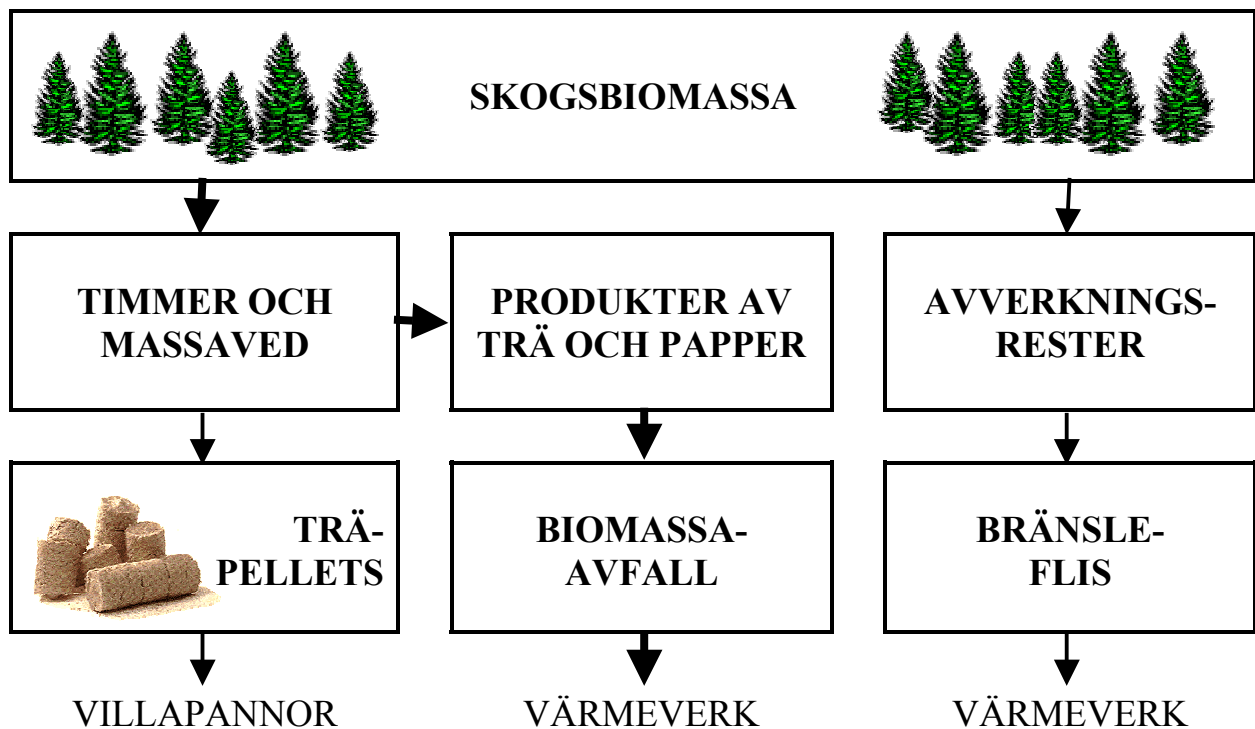
Skogsbränslen från avverkningsrester, biobränslen från jordbruksgrödor, och biomassaavfall från t ex hushåll innehåller mer kväve och mer askbildande mineralämnen än vedpellets. Samtidigt innehåller dessa bränslen mindre lignin som ger upphov till fenoliska antioxidanter.

Övergång från oljebrännare till pelletsbrännare i villapannor bidrar på ett betydelsefullt sätt till en minskad växthuseffekt genom minskade nettoutsläpp av koldioxid.

Den koldioxidmängd som avges vid eldning av biobränslen motsvarar i princip den mängd som upptagits från luften vid fotosyntes av biomassan. Vid oljeeldning tillförs atmosfären däremot ny koldioxid från fossilt lagrat kol.

För närvarande eldas ca 100 000 ton träpellets per år småskaligt i Sverige, men produktionskapacitet finns redan nu för att mångdubbla denna användning. Detta möjliggör snabba miljövinster genom omställning till träpellets för husuppvärmning.

Den småskaliga pelletseldningen har under flera år ökat med ca 30 % årligen och är ekonomiskt mycket fördelaktig jämfört med olja och el. Miljömässigt framstår träpellets som det bästa bränslet för småskalig användning, medan värmeverken med storskalig förbränning och reningsteknik är bättre lämpade för biobränslen av sämre kvalitet.



Referenser

- Träpellets som småskaligt bibränsle, Maria Olsson, Rapport från Kemisk Miljövetenskap, oktober 2001
- Wood pellets as residential biofuel, Maria Olsson, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, preliminary manuscript 2001
- Pyrolysis of wood pellets, Maria Olsson, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, preliminary manuscript 2001
- Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, Environmental technology, 22, 391-395, 2001
- Phenolic antioxidants in wood smoke, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, The science of the total environment, 277, 69-75, 2001
- Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials, Jennica Kjällstrand, Olle Ramnäs and Göran Petersson, Chemosphere 41, 735-741, 2000
- Bioenergi - vår nästa tillväxtbransch, Mats Rydehell KanEnergi Sweden AB och Bengt-Erik Löfgren ÄFAB, En förstudie om pellets, dess roll och möjligheter i Västra Götaland, oktober 2001

De fem första arbetena har gjorts inom ramen för det av Energimyndigheten finansierade projektet "Antioxidanter och andra organiska ämnen i emissioner från småskalig bibränsleanvändning".

Maria Olsson, MSc, research coordinator
mariao@kmv.chalmers.se
Jennica Kjällstrand, MSc
Göran Petersson, professor

Press release
Hearth, Patio & Barbecue EXPO 2002
2002-04-08

WOOD PELLETS – A BIOFUEL FOR RESIDENCES

Wood pellets from sawdust and shavings probably offer the most sustainable fuel for residential heating. Specific conclusions from our research financed by the Swedish National Energy Administration are as follows:

❖ **Low emissions make pellets useful even in crowded residential areas.**

A uniform fuel quality, a low and uniform moisture content and a uniform combustion ensures low emissions of hazardous hydrocarbons. The average wood burning in boilers and stoves causes much higher emissions.

❖ **Smoke from ignition and non-uniform burning contains mainly particles with phenolic antioxidants.**

The particle emissions are higher at low combustion temperature, but the health hazards of these particles are comparatively low. The phenolic antioxidants probably counteract the effect of the hazardous compounds in the smoke.

❖ **Motor vehicles give rise to higher human exposure to hazardous air pollutants than wood pellets.**

A significant difference is that car exhaust is released at ground level near people, whereas smoke from burning of wood and pellets is emitted at higher levels. Unfortunately, the smell of car exhaust tends to warn exposed people less efficiently than the smell of wood smoke.

❖ **Pellets are produced from clean wood waste without causing harmful ecological effects.**

Fuels from logging residues remove more nitrogen and more mineral nutrients than wood pellets, from the forest ecosystems. These biomass fuels and various contaminated biowaste fuels give rise to higher amounts of ashes and higher emissions of hazardous smoke components and should therefore primarily be used for large-scale heating plants.

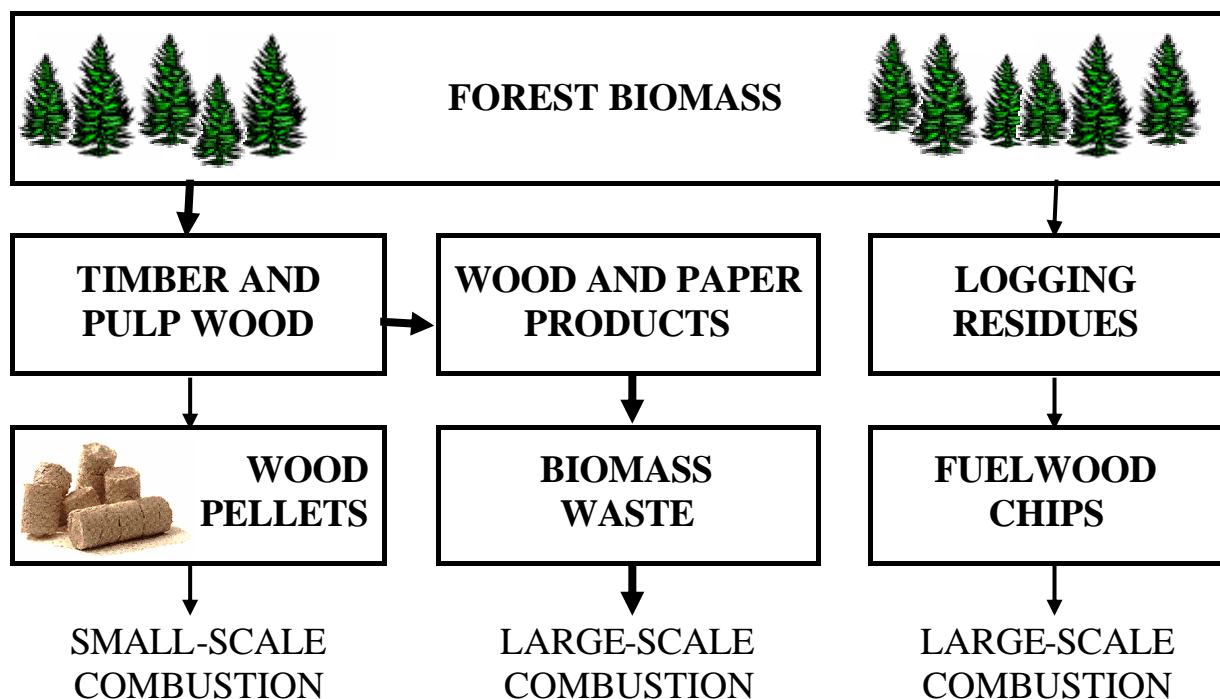
❖ **The exchange of fossil fuels for wood pellets in residences contributes to a decrease in global warming.**

The carbon dioxide emitted when burning biofuels equals that taken up by the biomass during the photosynthesis. A net release of carbon dioxide to the atmosphere occurs on burning natural gas or petroleum fuels.

❖ **Wood pellets is a promising residential fuel for the future, based on a renewable resource.**

At present, about 100,000 tonnes of wood pellets are burnt annually in small-scale burning appliances in Sweden. The production capacity permits ten times larger volumes.

Diagram: Sustainable use of wood pellets and other biomass fuels.



References:

- Wood pellets as residential biofuel, Maria Olsson, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, preliminary manuscript 2002
- Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets, Maria Olsson, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, accepted for publication in The Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002
- Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, Environmental Technology, 22, 391-395, 2001
- Phenolic antioxidants in wood smoke, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, The Science of the Total Environment, 277, 69-75, 2001
- Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials, Jennica Kjällstrand, Olle Ramnäs and Göran Petersson, Chemosphere 41, 735-741, 2000

Maria Olsson, tekn lic, 031-7723005
Jennica Kjällstrand, tekn dr, 031-7723005
Göran Petersson, professor, 031-7722998

Press-PM
Inför vintern 2002 / 2003

Miljöbyte i villan Träpellets ersätter elvärme

De snabbt ökande elpriserna gör det nu mycket lönsamt att ersätta elvärme med pellets. Vår forskning visar att detta kan göras miljöanpassat eftersom pelletseldning i kaminer och brännare ger mycket låga emissioner. Pelletsvärme ger särskilt stora fördelar under vintern då elförbrukning och elpris är som högst.

Träpellets av sågspån och hyvelspån är ett biobränsle som inte ger nettobidrag till växthuseffekten från koldioxidutsläpp. Till skillnad från andra skogsbränslen medför träpellets inte heller ökat näringsuttag från skogsekosystemen.

Träpellets är torrare och renare än andra fasta biobränslen. Förbränningen blir därför effektiv och utsläppen av både gasformiga och partikelbildande ämnen blir mycket låga.

För pelletskaminer utgör metoxifenoler från vedens lignin en stor andel av påvisade organiska ämnen i röken. Metoxifenoler är antioxidanter och har snarare positiva än negativa hälsoeffekter.

Ett uppmärksammat hälsofarligt ämne i tätortsluft är bensen som främst kommer från bilavgaser och bensenångor. En pelletskamin ger mycket mindre bensenutsläpp än en enda bil och utsläppen sker dessutom i takhöjd.

Trots de genomsnittligt små utsläppen från pelletseldning är variationerna mellan olika kommersiella utrustningar stora. Det är därför angeläget att välja alternativ med kontrollerade låga emissioner och att anlita kompetenta installatörer.

Referenser

- Maria Olsson, Wood pellets as low-emitting residential biofuel. Licentiatavhandling 2002.
- Maria Olsson, Jennica Kjällstrand and Göran Petersson, Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden. Biomass and Bioenergy 24 (2003), 51-57.



Göran Petersson, professor, 031-7722998

Press-PM
Inför vintern 2002 / 2003

Låga utsläpp från pelletseldning

De misstankar om miljö- och hälsofarliga utsläpp som ofta riktas mot dåligt skött vedeldning får inte överföras på de mycket mindre utsläppen från pelletseldning.

Vedeldning har ibland beskyllts för stora bidrag till växthuseffekten från metanutsläpp. För en pelletsamin visade sig metanutsläppen svara mot endast ca 1% av växthuseffekten från ett motsvarande fossilt bränsles koldioxidutsläpp.

Vedeldning har felaktigt beskyllts för att ge hög bensenexposition. I själva verket dominerar bensenexposition från bilavgaser även i tätorter med mycket vedeldning, och för pelletseldning blir utsläppen ännu mycket lägre.

Vedeldning under vinterhalvåret har missvisande tillskrivits stora bidrag till bildning av marknära ozon med flera fotooxidanter. I själva verket utgör oxidantbildande kolväten en liten andel av de organiska ämnena i vedrök, och oxidantbildning sker dessutom främst under sommarhalvåret.

Dåligt utformad vedeldning kan ge höga utsläpp av hälsofarliga polycykliska aromatiska ämnen. För pelletseldning är dessa utsläpp mycket små.

Vedeldning har på tveksamma grunder beskyllts för stora bidrag till hälsofarliga partiklar i luft. I själva verket utgörs en huvuddel av partiklarnas organiska ämnen av jämförelsevis oskyldiga anhydrosocker och antioxidativa metoxifenoler.

Vedeldning kan inte vara någon grundorsak till allergier eftersom expositionen för vedrök minskat kraftigt under 1900-talet samtidigt som allergierna ökat kraftigt. För pelletseldning är utsläppen så små att de knappast ens kan ge problem för dem som redan har allergier.



Fenoliska antioxidanter i vedrök (III)

(Phenolic antioxidants in wood smoke)

Kjällstrand J och Petersson G

The Science of the Total Environment, 2001, 277, 69-75

Tio framträdande dimetoxifenoler bestämdes i björkvedsrök från kvävd och öppen laboratorieeldning, och i skorstensrök från en kakelugn. Metoxifenolernas kemiska struktur liknar strukturerna för de välkända antioxidanterna tokoferoler och ubikinoler. De för lövvedsrök karakteristiska 2,6-dimetoxifenolerna är starkare antioxidanter än motsvarande 2-metoxifenoler i barrvedsrök. Antioxidantaktiviteten är högst för 2,6-dimetoxifenoler med 4-alkenyl- och 4-alkylgrupper, vilka utgör 60-70% av totalhalten av dimetoxifenoler. Fenoliska antioxidanter eliminerar reaktiva syreradikaler och måste beaktas vid bedömning av hälsoeffekter av småskalig öppen vedeldning.

Fenoler och aromatiska kolväten i skorstensemissioner från traditionell och modern småskalig vedeldning (V)

(Phenols and aromatic hydrocarbons in chimney emissions from traditional and modern residential wood burning)

Kjällstrand J och Petersson G

Environmental Technology 2001, 22, 391-395

Emissionerna från en traditionell kakelugn visades bestå främst av ligninrelaterade metoxifenoler med antioxidantegenskaper, och av 1,6-anhydroglukos från vedens cellulosa. En vedpanna med underförbränning och ackumulatortank emitterade små mängder primära pyrolysisprodukter i form av metoxifenoler och anhydrosocker. Sekundärt bildade hälsofarliga ämnen som bensen och polycykliska aromatiska kolväten utgjorde huvuddelen av de analyserade ämnena i röken. Skillnaderna i rökens sammansättning är väsentliga att beakta vid råd och regler för vedeldning, vedspisar och vedpannor.

Oxidativ pyrolys av träpellets (VI)

(Oxidative pyrolysis of integral softwood pellets)

Olsson M, Kjällstrand J och Petersson G

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67, 135-141

Kommersiella träpellets används i ökande omfattning för villavärme. Bestämningar gjordes av rökkomponenter från oxidativ pyrolys av träpellets framställda av sågspån och hyvelspån från barrträ. Avgivna ämnen från flamförbränning och glödförbränning i laboratorium bestämdes med gaskromatografi och masspektrometri efter provtagning på adsorbentrör med Tenax. Sex ligninrelaterade 2-metoxifenoler med antioxidantegenskaper var tillsammans med 1,6-anhydroglukos från vedens cellulosa de viktigaste halvflyktiga ämnena från flamförbränning. Glödförbränning avgav bensen som dominerande aromatiskt ämne.

Fenoliska antioxidanter i vedrök

(Phenolic antioxidants in wood smoke)

Jennica Kjällstrand

Doktorsavhandling, 2002

Kemisk Miljövetenskap

Chalmers

Rök från småskalig vedeldning är en komplex blandning av ämnen med varierande miljö- och hälsoeffekter. Denna avhandling fokuseras på fenoliska antioxidanter och aromatiska kolväten i rök från ofullständig förbränning av biomassa. Rökprover från försök i laboratorieskala och från skorstensmyrningar har tagits med gasspruta eller adsorbentrör och analyserats med gaskromatografi och masspektrometri.

Primära nedbrytningsprodukter från lignin och cellulosa utgjorde en stor del av den organiska fraktionen i rök från ofullständig förbränning. De ligninrelaterade metoxifenolerna är antioxidanter, som troligen minskar rökens hälsofarlighet. Metoxifenolernas antioxidanteffekt varierar med deras kemiska struktur.

Rök från barrved innehöll främst 2-metoxifenoler. Lövvedsrök innehöll även 2,6-dimetoxifenoler, som är effektivare antioxidanter. Antioxidanteffekten förstärks av en alkyl- eller alkenylgrupp, men försvagas av en karbonylgrupp i *para*-position till den fenoliska OH-gruppen. 1,6-Anhydroglukos från cellulosa var också en dominerande rökkomponent från pyrolys av ved. Den är liksom metoxifenolerna halvflyktig och dessa ämnen förekommer huvudsakligen kondenserade på rökens partiklar.

De dominerande aromatiska ämnena i rök från björkved var 2,6-dimetoxifenoler. Detsamma gällde rök från pyrande alspån vid industriell rökning av charkuteriprodukter. Antioxidanterna förbättrar köttets smak och hållbarhet. Koniferylalkohol var den dominerande metoxifenolen i rök från ofullständig förbränning av tidningspapper, som ofta används vid tändning. När hälsoeffekterna av småskalig vedeldning diskuteras bör hänsyn tas till rökens innehåll av fenoliska antioxidanter.

Vid effektivare förbränning minskade den totala mängden av organiska ämnen i röken. Tyvärr ökade samtidigt andelen hälsofarliga polycykliska aromatiska ämnen. Det cancerogena kolvätet bensen förekom i rök från alla de typer av eldning som studerades, men kvoten gentemot andra organiska ämnen ökade med förbränningseffektiviteten.

Vid en jämförelse av vedrök från en kakelugn och en konventionell vedpanna visade det sig att röken från kakelugnen huvudsakligen innehöll metoxifenoler och 1,6-anhydroglukos. Rök från den moderna pannan innehöll endast små proportioner av dessa ämnen. Den organiska fraktionen innehöll istället främst hälsofarliga sekundära nedbrytningsprodukter, som bensen och polycykliska aromatiska ämnen. När träpellets eldades vid låg temperatur innehöll röken från flammande förbränning metoxifenoler. Vid glödeldning var istället bensen det dominerande aromatiska ämnet. Ny teknik med högeffektiv förbränning, för småskalig eldning av träpellets eller ved i miljömärkta pannor, minskar drastiskt rökens innehåll av antioxidanter såväl som hälsofarliga aromatiska kolväten.

Träpellets som lågemitterande småskaligt biobränsle

(Wood pellets as low-emitting residential biofuel)

Maria Olsson

Licentiatavhandling, 2002

Kemisk Miljövetenskap

Chalmers

Barrträdspelletts från sågspån och hyvelspån är ett biobränsle som i ökande takt ersätter olja och ved på den svenska villamarknaden. Av ekologiska och ekotoxikologiska skäl bör pellets av ren stamved reserveras för småskalig användning, medan pellets av mer kontaminerade råmaterial lämpligen eldas i storskaliga förbränningsanläggningar med rökgasrening. Idag används årligen mer än 145 000 ton pellets som villabränsle.

Pellets är ett från miljösynpunkt mycket lämpligt villabränsle med låga utsläpp. Trots detta är det viktigt att studera dessa, både för att analysera sammansättningen av olika föreningar i röken och för att hitta metoder för att ytterligare minska utsläppen av miljö- och hälsofarliga ämnen. Därför analyserades miljö- och hälsomässigt intressanta organiska ämnen i röken från förbränning av träpellets. Främst användes gaskromatografi och masspektrometri.

Barrträdspelletts från tre olika svenska tillverkare eldades i laboratorieskala och rökgasernas organiska innehåll studerades. Analyserna utformades för att efterlikna ofullständig förbränning i en pelletsbrännare eller kamin. Det framkom tydligt att innehållet i röken i stor utsträckning påverkades av förbränningsförhållandena, men också att pellets från de olika tillverkarna gav upphov till likartade emissioner. Vid flammande förbränning av pellets emitterades huvudsakligen 2-metoxifenoler med antioxidanteffekt, medan röken från glödande förbränning dominerades av bensen.

Skorstensrök analyserades från några pelletsbrännare, kaminer och en panna. Vid dessa försök togs rökgasprover i skorstensmynningen under normala förbränningsförhållanden. De organiska ämnena i röken studerades tillsammans med andra parametrar. Fenoliska antioxidanter fanns i röken från kaminerna och pannan, tillsammans med det cancerogena kolvätet bensen. Bensen dominerade i röken från pelletsbrännare. Resultaten understryker vikten av att inte enbart mäta totalhalten av organiskt kol (OGC) utan även vilka specifika ämnen som emitteras under olika förbränningsfaser.

Emissionerna från glödresten av pellets studerades närmare och jämfördes med de från glödande grillkol och björkvedsglödresten. Förbränningsegenskaperna för helt utbrända träpellets eller vedstycken liknar i mycket hög grad de för glödande grillkol. Bensen var den dominerande aromatiska föreningen i röken, medan metan, eten och etyn var de viktigaste flyktiga kolvätena.

Nyckelord: pellets, barrträd, brännare, kamin, panna, bensen, metoxifenol

Träpellets som småskaligt bibränsle

Maria Olsson, Rapport, 2001

Kemisk Miljövetenskap, Chalmers

Detta projekt har haft tre syften. Ett av dem var att göra en marknadsundersökning av den svenska tillverkningen och användningen av bränslepellets. Ett andra var att genom ekologiska och ekotoxikologiska jämförelser och resonemang komma fram till om pellets bör eldas storskaligt eller småskaligt. Ytterligare ett var att utföra rökgasanalyser vid förbränning av träpellets för att se vilka organiska ämnen som fanns i rökgaserna.

En intervjubaserad marknadsundersökning visade att det hösten 2001 fanns 22 tillverkningsanläggningar för träpellets i Sverige. Dessa har en total produktion på 700 000 årston. De pellets som tillverkas innehåller sågspån och/eller kutterspån av barrved, samt i vissa fall även bindemedel. Den svenska produktionen har ökat dramatiskt sedan tillverkningen startade i början på 80-talet. Större delen av de pellets som produceras används fortfarande vid storskalig förbränning i värmeverk. En mindre del, ungefär 12%, går till småskalig användning i villahushåll. För tillfället finns det omkring 20 000 hus som helt eller delvis värms upp med pellets. Större delen av dessa var tidigare vedeldade. Anledningen till att många vedeldare gått över till pellets är att det är ett bekvämt bränsle, med bland annat automatisk matning, och att pellets är ett billigt alternativ. Idag byter även allt fler hushåll från olja till pellets. Detta beror på att oljan blivit allt dyrare samtidigt som pellets blivit tillgängligt som ett miljövänligt alternativ. Priset för träpellets till villor var under 2001 ca 34 öre/kWh.

Bränslepellets av sågspån och kutterspån är ett rent och homogent bränsle och lämpar sig därför väl för småskalig eldning i mindre förbränningsutrustningar. Biobränsle i form av grenar och toppar från skogsavverkning innehåller mer kväve och andra mineralnäringsämnen och bör därför eldas i storskaliga anläggningar med rökgasrening och möjligheter till askåterföring. Biologiskt avfall är ett biobränsle som sannolikt får en ökad betydelse i framtiden på grund av nya avfallsregler och höga deponiskatter. Detta bränsle är, i jämförelse med träpellets, orent och bör hanteras i storskaliga anläggningar med väl utbyggd rökgasrening. Slutsatsen av ovanstående resonemang blir att bränslepellets bör reserveras för småskalig eldning.

Två olika studier av rök från pelletseldning genomfördes. Den första utfördes i laboratorieskala då pellets från några olika tillverkare eldades för att undersöka det organiska innehållet i rökgaserna med GC/MS. Analyserna utformades för att simulera ofullständig förbränning i en pelletsbrännare eller en pellets-kamin. Det visade sig att förbränningsförhållandena hade stor inverkan på innehållet i rökgaserna, men att de olika pelletssorterna gav mycket likartade emissioner. De organiska ämnen som bestämdes vid flammande förbränning av pellets var huvudsakligen 2-metoxifenoler med antioxidant-egenskaper. Vid glödförbränning var det däremot bensen som dominerade. En andra studie utfördes på några fast installerade brännare och kaminer. Denna gång togs rökgasprov vid skorstensmynningen vid normal drift. Organiska ämnen i rökgaserna analyserades med GC/MS samtidigt som andra rökkarakteristika undersöktes. Vid förbränning i pellets-kamin dominerade bensen tillsammans med 2-metoxifenoler. I rökgaserna från en pelletsbrännare saknades däremot metoxifenoler helt. Halterna av aromatiska kolväten var här något högre än från pellets-kaminen. Resultaten från de båda studierna visar att det är mycket viktigt att inte enbart mäta totalmängden organiskt bundet kol (OGC) utan att också undersöka vilka enskilda organiska ämnen som egentligen bildas vid förbränning av träpellets.